

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut

Laur Kristjan Salvan

**Dopeeritud tsirkooniumoksiidil põhineva tahkeoksiidelemendi
vesinikelektroodi elektrolüütmaatriksi poorsuse optimeerimine**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Vanemteadur Gunnar Nurk

Ph.D Kadi Lillmaa

Tartu 2017

Dopeeritud tsirkooniumoksiidil põhineva tahkeoksiidelemendi vesinikelektroodi elektrolüütmaatriksi poorsuse optimeerimine

Kasutades elektrolüüdipulbri eelpaagutamist ja varieerides 3 erineva poorimoodustaja lisamist, optimeeriti $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$ poorse elektrolüütmaatriksi vesinikelektroodi poorsust ja uuriti poorsuse mõju tahkeoksiidelemendi elektrokeemilisele käitumisele erinevate maatriksisse infiltreeritud $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ koguste korral. Elektrolüütmaatriksi poorusust uuriti kasutades elavhõbeporosimeetriat ja skaneerivat elektronmikroskoopi. Valmistatud ühikrakud karakteriseeriti elektrokeemiliselt kütuseelemendi ja elektrolüüsielemendi režiimis mõõtes tsüklilised voltamperogrammid ning impedantsspektrid.

Leiti, et madalamatel temperatuuridel ja voolutihedustel on kõrgem aktiivsus väiksema keskmise poori raadiusega elektroodidel, kõrgematel voolutihedustel ja temperatuuridel ilmnes suurema keskmise poori raadiusega süsteemide suurem aktiivsus.

CERCS: T140 energeetika, T150 Materjalitehnoloogia

Keywords: porosity, calcination, solid oxide fuel cell, solid oxide electrolyser cell

Optimization of the porosity of the electrolyte scaffold of the hydrogen electrode of a doped zirconia based solid oxide cell

Microstructure of $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$ based porous electrolyte scaffold was optimized using calcination of electrolyte powder and adding three different pore formers. Effect of porosity to electrochemical behavior of prepared solid oxide cells was investigated. Structures of the prepared porous electrolyte scaffolds were characterized, using mercury porosimetry and scanning electron microscopy. Prepared solid oxide cells were electrochemically characterized using impedance spectroscopy and cyclic voltamperometry.

It was found that at lower temperatures and current densities, electrodes with smaller mean pore diameters had higher activity, at higher current densities and temperatures, electrodes with larger mean pore diameters were more active.

CERCS: T140 energy research, T150 Material technology

Sisukord

SISSEJUHATUS.....	4
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
2.1 TAHKEOKSIIDELEMENT	6
2.1.1 Tahkeoksiidelemendi tööpõhimõte	6
2.1.3 Elektrolüüt.....	8
2.1.4 Kütuseelektrood	10
2.1.5 Hapnikelektrood	12
2.2 TAHKEOKSIIDELEMENDI ÜHIKRAKU VALMISTAMINE	12
2.2.1 Lintvalu meetod ja hapnikelektroodi maatriksi poorsuse optimeerimine	12
2.2.2 Infiltreerimise meetod	14
2.2.3 Termiline töötlus	15
2.3 TAHKEOKSIIDELEMENDI ÜHIKRAKU KARAKTERISEERIMINE	17
2.3.1 Impedantsspektroskoopia	17
2.3.2 Tsükliline voltamperomeetria	18
3. EKSPERIMENDI METOODIKA	20
3.1 LINTVALU MEETODIL ELEKTROLÜÜDI KIHtide VALMISTAMINE.....	20
3.2 TAHKEOKSIIDELEMENDI ÜHIKRAKU VALMISTAMINE	21
3.3 TAHKEOKSIIDELEMENDI ELEKTROKEEMILINE KARAKTERISEERIMINE.....	24
4. TULEMUSED JA ARUTELU.....	25
4.1 ELEKTROLÜÜTMAATRIKSI POORSUSE OPTIMEERIMINE	25
4.1.1 ScCeSZ lähtepulbri osakese suuruse mõju poorsele elektrolüütmaatriksile	25
4.1.2 Poorimoodustajate omaduste ja koguse mõju poorsele elektrolüütmaatriksile.....	26
4.1.3. Tahkeoksiidelementide elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks valitud poorsed elektrolüütmaatsiksid	27
4.2 TAHKEOKSIIDELEMENTIDE ELEKTROKEEMILINE KARAKTERISEERIMINE.....	28

4.2.1 Infiltreeritud SFM koguse mõju tahkeoksiidelementide elektrokeemilistele parameetritele	28
4.2.2 Kasutatava poorse maatriksi mõju tahkeoksiidelemendi elektrokeemilistele parameetritele	31
KOKKUVÕTE.....	34
TÄNUAVALDUSED	36
KASUTATUD KIRJANDUS	37
SUMMARY	39
LISAD	40

Sissejuhatus

Viimastel aastatel on järjest aktuaalsemaks muutunud fossiilsete kütuste põletamisest tekkivad keskkonnaprobleemid. Kuna fossiilsete kütuste hind tõuseb ja kättesaadavus halveneb, on hakatud neile otsima alternatiive. Üheks võimaluseks on päikese- ja tuuleenergia kasutuselevõtt. Paraku on päikese ja tuule laialdasemaks kasutamiseks vajalik stabiliseeriva tehnoloogia olemasolu. Üheks selliseks tehnoloogiaks on pöörduva töörežiimiga tahkeoksiidelement (TOE), mida saab panna tööle nii kütuseelemendi kui elektrolüüseri režiimis. Tahkeoksiidsetes kütuseelemendis (TOKE) muundatakse kütuse keemiline energia elektrokeemilise reaktsiooni käigus elektrienergiaks, ilma vahepealse mehaanilise töö etapita. Selline lähenemine võimaldab saavutada tahkeoksiidsete kütuseelementide elektriliseks efektiivsuseks kuni 60 protsenti. Pannes TOE tööle elektrolüüsirežiimis, saadakse tahkeoksiidne elektrolüüsielement (TOEE). Sellises seadmes kasutatakse näiteks soojuselektrijaamade, tuulegeneraatorite ning päikeseplatade elektritootmises ülejäävat energiat, et sünteesida veest vesinikku või veest ja süsihappegaasist sünteesgaasi, mida saab seejärel kasutada energiatarbimise tipphetkedel tahkeoksiidsetes kütuseelementides energia tootmiseks. Selline lähenemine annab energia tootmisel märkimisväärse kokkuhoiu ning võimaldab ära kasutada tekkivat süsihappegaasi. Lisaks on võimalik kasutada nii kütuse sünteesimiseks kui energia tootmiseks sama süsteemi.

Üheks kõige enam uuritud TOE süsteemiks on kandval nikkel- ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid (Ni-YSZ) komposiitanoodil ja YSZ elektrolüüdil põhinev ühikrakk. Kuigi sellisel Ni-YSZ ühikrakul on mitmeid eeliseid, nagu näiteks väga kõrge elektrokeemiline aktiivsus H_2 keskkonnas, on sellel ka mitmeid puudusi. Üheks neist on süsiniku sadenemine nikli pinnale, mistõttu anood passiveerub. Samuti on niklil baseeruvate elektrodide puuduseks piiratud redoksstabiilsus ning halb väävlitaluvus, eriti madalamatel töötemperatuuridel. Täiendavaks probleemiks on ka nikli ümberpaakumine, millega kaasneb nikkelmatriksi pindala vähenemine. Eeltoodud protsessid viivad elektrodide aktiivsuse vähenemiseni ajas ning toodetud energiaühiku hind muutub liiga kalliks võrreldes kasutusel olevate tehnoloogiatega, näiteks soojuselektrijaamadega.

Üheks võimalikuks lahenduseks TOE ajalise stabiilsuse tõstmisel on pakutud nikkelelektrodide asendamist segajuhtidel ($Sr_2Fe_{1,5}Mo_{0,5}O_{6-\delta}$, $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$, $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3-\delta}$ jne.) baseeruvate keraamiliste elektrodidega. On leitud, et nendes materjalides

ei toimu süsiniku sadenemist ning neil on parem ajaline stabiilsus kõrgetel töötemperatuuridel. Samas on keraamilised elektrodid madalama katalüütilise aktiivsusega kui nikkelelektrodid, mistõttu on kriitiliselt tähtis elektrodide optimaalne struktuur. Optimaalse struktuuriga elektrodid on mehaaniliselt tugevad, ajas stabiilsed ning tagavad oksiidioonide ja gaasiliste kütuste jõudmise aktiivtsentritesse ning elektronide transpordi voolukollektorisse kogu elektrodimaatriksi lõikes.

Varasemates teadustöodes on elektrodide poorsust optimeeritud täiendava süsinikmaterjalist poorimoodustaja lisamisega elektroodi lähtematerjalide hulka. Poorimoodustajana on kasutatud tihti näiteks tärklis, grafiiti ja polümetüülmetakrülaati. Käesoleva töö eesmärgiks oli välja töötada erineva poorsusega elektrolüütmaatriksite valmistamise eeskiri ja kontrollida poorsuse mõju summaarsetele elektrokeemilistele parameetritele. Lisaks poorimoodustaja koguse varieerimisele kasutati ka täiendavalt lähtepulbri eelpaagutamist, et suurendada keraamiliste lähteosakeste mõõtmeid ning selle kaudu paremini kontrollida poorsuse teket.

2. Kirjanduse ülevaade

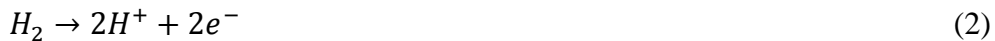
2.1 Tahkeoksiidelement

2.1.1 Tahkeoksiidelemendi tööpõhimõte

Tahkeoksiidelement (TOE) on seade, mis töötab nii tahkeoksiidse kütuseelemendi (TOKE) kui tahkeoksiidse elektrolüüsielemendi (TOEE) režiimis. Tahkeoksiidne kütuseelement on seade, millega muundatakse kütuse keemiline energia elektrienergiaks (joonis 1a). Tahkeoksiidset elektrolüüsielementi kasutatakse, et sünteesida veest või veest ja süsihappegaasist kütust (joonis 1b). TOE koosneb kahest katalüütiliselt aktiivsest poorsest elektroodist ja gaasitihedast elektrolüüdist. TOKE režiimis töötades redutseeritakse hapnik katoodil oksiidioonideks (1):



Elektrolüüt juhib katoodil e. hapnikelektroodil tekkinud oksiidioonid anoodile e. kütuseelektroodile, kus need reageerivad kütusega ja viiakse süsteemist välja. Kütuseelektroodil oksüdeeritakse kütus (2), mille käigus vabanevad elektronid, kahe elektroodi vahele tekib alalisvool mis suunatakse välisesse elektriahelasse.



Summaarselt toimub reaktsioon:



TOE töötamisel elektrolüüsirežiimis pannakse süsteem tööle vastupidi. Kütuselektroodile suunatakse vesi, mis välise elektrivoolu toimel lagundatakse (4):



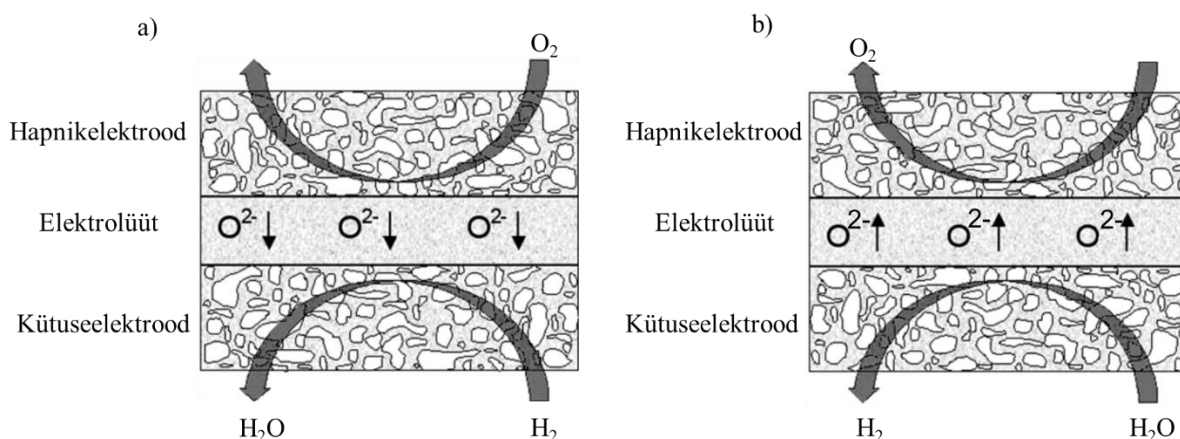
Tekkinud vesinik suunatakse süsteemist välja ning oksiidioonid läbivad elektrolüüdikihi, oksüdeeritakse molekularseks hapnikuks (5), mis viiakse seejärel süsteemist välja:



Summaarselt toimub reaktsioon:



TOE tööpõhimõtte nii kütuseelemendi kui elektrolüüsi režiimis on toodud joonisel 1.



Joonis 1. TOE tööpõhimõtte TOKE režiimis (a) ja TOEE režiimis (b) [1].

Tahkeoksiidelemendi valmistamisel on kõrgete töötemperatuuride ($600-1000^\circ$) tõttu väga tähtis kasutatavate materjalide valik. Need peavad olema keemiliselt stabiilsed nii oksüdeerivas kui ka redutseerivas keskkonnas. Elektroodidel ja elektrolüüdil peavad olema lähedased soojuspaisumistegurid, et vältida nende delamineerumist või lagunemist töötingimustel ja keemiliselt sobivad, et ei tekiks mittejuhtivaid vahekihte. Elektroodid peavad olema töötingimustel elektronjuhid ningioonjuhid. Elektroodid peavad olema poorse struktuuriga, et tagada suur aktiivsete tsentrite arv ja võimaldada gaaside transport aktiivtsentritesse. Kasutatavad materjalid peaks olema ka suhteliselt odavad.

TOKE kütuseelektroodil kasutatakse kütustena enamasti vesinikku, mida saadakse peamiselt maagaasi reformimisel. Oksüdeerijana kasutatakse peamiselt hapnikku, mida saab otse õhust. TOKEs on võimalik kasutada ka erinevaid süsivesinikel baseeruvaid kütuseid. Kasutades kütusena süsivesinikke ning lisades kütusesegusse vett, toimub kütuse reformimine, mille käigus tekib sünteesgaas, mis sisaldab kütuseks sobilikku vesinikku ja süsinikmonooksiidi:



TOEE kütuseelektroodile viiakse vesiniku tootmiseks veeauru. Lisaks veele on võimalik elektrolüüsida ka süsinikdioksiidi ning vee ja süsinikdioksiidi segu, kui eesmärgiks on

valmistada sünteesgaasi, mida saab omakorda edasi töödelda. Lisaks elektrokeemilistele elektrolüüsireaktsioonidele võib sõltuvalt temperatuurist ja elektrolüüsi lähtesegu koostisest elektroodil toimuda vesi-gaas nihkereaktsioon, kus reageerivad omavahel kas äsja tekkinud või kütuses olev vingugaas ning vesi, mille käigus tekib täiendavalt vesinikku (8) või vastav pöördreaktsioon:



TOKE-s on süsivesinikkütuste kasutamise puhul ohuks süsiniksadestiste teke nikkelelektroodi pinnale. Sadestised võivad blokeerida pinna ning kütus ei pääse enam aktiivtsentritesse. Sellist süsiniksadestist ei ole üldjuhul võimalik töötemperatuuride juures eemaldada [2]. Sõe teket on võimalik vältida lisades kütusesegusse veeauru. Teiseks olulisemaks probleemiks konventsionaalsete kütuste kasutamisel nikkelkatalüsaatoriga TOEs on niklit sisaldavate elektrodide piiratud väävlitaluvus. Nimelt moodustab väävel koos kütusena kasutatava vesinikuga vesiniksulfiidi H_2S , mis on tugev nikkelkatalüsaatori mürk [3]. Nii diiselmootor kui bensiinimootor sisaldavad väiksetes kogustes väävlit ning maagaasile lisatakse terava lõhnaga väävliühendeid, et muuta see lekete korral kergemini avastatavaks. Nikkelanoodidele on kahjulik juba väävlisisaldus 10 ppm [2].

2.1.3 Elektrolüüt

TOKE-s on elektrolüütmembraani peamine eesmärk juhtida hapnikelektroodil tekkinud oksiidioonid kütuselektroodile. TOEE-s juhib elektrolüüt kütuselektroodil tekkinud oksiidioonid hapnikelektroodile. Lisaks eraldab elektrolüüt kütuselektroodi ruumi hapnikelektroodi ruumist. Seega peab kasutatav materjal olema stabiilne nii oksüdeerivas kui redutseerivas keskkonnas, gaasitihe, piisava ioonjuhtivusega ning ei tohi juhtida elektrone. Kuna TOE töötab temperatuuridel 600-1000°C, peab elektrolüüt keemiliselt ja füüsikaliselt (termiline paisumine) sobima ühikraku teiste komponentidega nii toatemperatuuril kui ka töö- ja valmistamise temperatuuridel. Enamasti valitakse tahkeoksiidelemendi potentsiaalsete materjalide hulgast kõigepealt välja kasutatav elektrolüüt ning seejärel sellega sobiv katood ja anood.

Oksiidioonide liikumine mööda oksiidjuhi kristallvõret tagatakse nende liikumisega ühelt kristallvõre sõlmpunktilt naabersõlmpunktile. Et selline liikumine saaks toimida, peavad

osades kristallvõre sõlmpunktides olema vakantsid, kus ei asu hapnikioone ja energia mis kulub oksiidioonil ühelt vakantsilt teisele liikumiseks, peab alla 1 eV [4].

Tänapäeval on kesk- ja kõrgtemperatuursetes tahkeoksiidelementides ühed kõige enam kasutatavad elektrolüüdid dopeeritud tsirkooniumoksiidil baseeruvad materjalid. Selle põhjuseks on nende kõrge oksiidioonjuhtivus, mehaaniline tugevus, keemiline stabiilsus ja madal hind võrreldes alternatiivsete elektrolüüdimaterjalidega.

Puhas tsirkooniumoksiid võib esineda kolme erineva kristallstruktuurina. Madalatel temperatuuridel on tsirkooniumoksiid monokliinse struktuuriga, temperatuuridel üle 1170°C toimub faasiline üleminek tetragonaalseks struktuuriks ja üle 2370°C toimub üleminek fluoriitseks kuubiliseks struktuuriks. Erinevate dopantide lisamisega saab muuta fluoriitse struktuuri stabiilseks ka toatemperatuuril. Enimkasutatud dopandid tsirkooniumoksiidi dopeerimisel on skandiumoksiid Sc_2O_3 ja tsirkooniumoksiid ZrO_2

Skandiumoksiidiga dopeeritud tsirkooniumoksiid, $\text{ZrO}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2-\delta}$ (ScSZ), on üks kõige huvipakkuvamaid tsirkooniumoksiidil baseeruvaid elektrolüüte. Selle põhjuseks on ScSZ kõrge oksiidioonjuhtivus võrreldes teiste teadaolevate dopantidega stabiliseeritud tsirkooniumoksiidist elektrolüütidega. Näiteks 1000°C on 9 moolprotsendise Sc_2O_3 sisaldusega ScSZ juhtivus maksimaalne, $0,343 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Samas kui samal temperatuuril Y_2O_3 dopeeritud tsirkooniumoksiidi on maksimaalne juhtivus 8 moolprotsendise Y_2O_3 sisalduse juures ning juhtivus sellistel tingimustel $0,164 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Fluoriitse tsirkooniumoksiidi täielikuks stabiliseerimiseks vajaminev Sc_2O_3 kogus on 8-9 moolprotsenti. Kui Sc_2O_3 kogus on 6-7 moolprotsenti, esinevad struktuuris korrigeeritud monokliinne kui fluoriitse kristallvõre. Saadava kristallvõre stabiilsus sõltub ka valmistamise tingimustest ning kasutatavatest temperatuuridest.

ScSZ tsirkooniumoksiidi kõrge juhtivus võrreldes näiteks ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidiga $\text{ZrO}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) tuleneb Zr^{4+} ja Sc^{3+} ionide väikestest mõõtmete erinevusest. Mida lähedasemad on kasutatavate ionide mõõtmed, seda väiksem on oksiidioonide liikumiseks vajalik aktivatsioonienergia ning seda kõrgem on juhtivus. ScSZ puuduseks on mõningane juhtivuse vähenemine pikaajalisel töötamisel [4]. Käesolevas töös on kasutatud ScSZ baseeruvat elektrolüüti, nimelt skandiumoksiidiga dopeeritud ja tseeriumoksiidi lisandiga tsirkooniumoksiidi $((\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$, ScCeSZ). Tseeriumoksiidi lisand aitab stabiliseerida ScSZ kuubilist faasi.

2.1.4 Kütuseelektrood

Tahkeoksiidse kütuseelemendi kütuseelektroodil ehk anoodil toimub kütuse oksüdeerumine. Tahkeoksiidse elektrolüüsielemendi korral lagundatakse kütuseelektroodil vesi ning süsihappegaas vesinikuks, vingugaasiks ning oksiidioonideks. Seetõttu peab kütuseelektrood olema stabiilne redutseerivas keskkonnas ning omama töötemperatuuril küllaldast elektrijuhtivust,ioonjuhtivust ja katalüütilist aktiivsust. Lisaks peab kütuseelektroodis olema katalüütilise aktiivsuse suurendamiseks piisavalt reaktsioonitsentreid, mis on kolme faasi kokkupuutepiirkonnad, ehk piirkonnad kus saavad kokku gaasifaas, elektrone juhtiv faas ningioonjuht.

Kuna tahkeoksiidelement töötab kõrgetel temperatuuridel, peab sarnaselt elektrolüüdile ka kütuseelektrood olema keemiliselt ja termiliselt sobiv ühikraku teiste komponentidega. Kütuseelektrood peab olema stabiilne nii töö- kui valmistamise temperatuuridel ja sellel ei tohi olla ebasobivaid faasiüleminekuid toatemperatuuri ja valmistamistemperatuuri vahel. Lisaks peavad kütuseelektroodil ning elektrolüüdil olema sarnased soojuspaisumistegurid.

Kütuseelektroodi optimaalne poorsus on oluline, kuna liiga väikese poorsuse korral tekib elektroodis suurte kütusekoguste kasutamise korral märkimisväärne massiülekande takistus. Selle põhjuseks on kütuse ja oksiidioonide aeglane difusioon reaktsioonitsentritesse ning jääkgaaside aeglane lahkumine reaktsioonitsentritest. See võib olla põhjustatud kas liiga väikese diameetriga pooridest, liiga väikesest poorsusest või poorides tekkivatest pudelikaeladest, kus on raskendatud difusioon. Kütuseelektroodi poorsust saab modifitseerida kas lisades selle lähtematerjalidesse poorimoodustajat ning muutes selle hulka ja morfoloogiat, muutes kütuseelektroodi lähtepulbri osakeste morfoloogiat või muutes kütuseelektroodi koostises elektrolüüdi osakaalu [5], [6]. Kütuseelektroodi poorsuse optimeerimisel on tähtis jälgida ka selle mehaanilist tugevust ning paagutamisprotsessi iseloomustava kokkutõmbeteguri muutust võrreldes kütuseelemendi teiste osadega. Nimelt väheneb poorsuse tõstmisel kütuseelektroodi mehaaniline vastupidavus ja suureneb kokkutõmbetegur [4].

Redutseeriva keskkonna tõttu saab kütuseelektroodidena kasutada erinevaid metalle. TOE kõrgete töötemperatuuride tõttu on kasutatavate metallide valik piiratud peamiselt nikli, koobalti, raua ning väärismetallidega nagu plaatina, pallaadiumi ja kullaga [4]. Tänapäeval on enimkasutatud kütuseelektroodi materjal nikkel tänu selle heale katalüütilisele aktiivsusele vesiniku oksüdeerimise suhtes, suhteliselt heale keemilisele stabiilsusele ja madalale hinnale.

Samas on puhta nikkelanoodi kasutamise puhul probleemiks selle termilise paisumiskoeffitsiendi märkimisväärne erinevus võrreldes sagedasti kasutatava YSZ elektrolüüdiga, halb kontakt elektrolüüdiga ning kõrgetest töötemperatuuridest põhjustatud nikli ümbersadenemine ning maatriksi poorsuse vähenemine. Need probleemid on suurel määral lahendatavad niklile elektrolüüdi lisamisega, milleks enamasti kasutatakse YSZ või gadoliiniumoksiidiga dopeeritud tseeriumoksiidi, $\text{CeO}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (GDC). Kuigi elektrolüüdi lisamine kütuselektroodile vähendab katalüütiliselt aktiivse nikli osakaalu selles, elektroodi aktiivsus hoopis tõuseb kuna juurde tekib kolme faasi piirpinda, kus nikkel tagab elektrijuhtivuse ja elektrolüüt oksiidioonjuhtivuse. Elektrolüüdi lisamise suurim efekt on aga elektroodi poorse struktuuri säilitamises, kasvavas tugevuses ning elektrolüüdi ja elektroodi termiliste kokkutõmbetegurite sarnasemaks muutumises [4].

Kuigi niklil baseeruvad kütuselektroodid on laialt kasutatavad, on neil probleemiks tundlikkus väävlireostuse suhtes, süsivesinikkütuste kasutamise korral süsiniku sadestumine nikli pinnale, millega toimub nikli passiveerumine, nikliosakeste aglomereerumine ning nikli vähene stabiilsus oksüdeerivas keskkonnas. Viimasest asjaolust tulenevalt peab TOKE režiimis nikkelelektroodile alati suunama ca 10% rohkem kütust kui vaja läheb, et kindlustada kogu elektroodi pinnal redutseeriva keskkonna olemasolu. Vastasel juhul tekivad kütuselektroodis lokaalsed oksüdeeriva keskkonnaga punktid, kus metalliline nikkel hakkab oksüdeeruma nikkeloksiidiks, millega võib kaasneda kütuselektroodi purunemine või delamineerumine elektrolüüdist [7]. Nende probleemide tõttu on hakatud uurima nii fluoriitse kui perovskiitse struktuuriga keraamilisi elektroode.

Enamasti koosnevad keraamilised kütuselektroodid metallkompleksoksiididest, mis on madalama katalüütilise aktiivsusega kui nikkel aga säilitavad paremini oma struktuuri. Kasutatavad oksiidid või nende segud peavad olema nii ioon- kui elektronjuhid Enamuuritud keraamilised kütuselektroodid on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_{3-\sigma}$ (LSCM), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3-\sigma}$ (LST) ja $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\sigma}$ (LSCF) [8]. Häid tulemusi on saadud ka kasutades kütuselektroodina topeltperovskiitse struktuuriga ioon- ja elektrijuhtivat $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_6$ (SFM). Temperatuuril 800°C on materjali elektrijuhtivuseks saadud 32 S/cm ning voolutiheduseks 0,73 A/cm 1,3 V pinge juures 60% veesisaldusega elektrolüüsisegus. Selle elektroodi kasutamisel pole täheldatud märkimisväärset degradatsiooni 90 tunni jooksul. Käesolevas töös kasutatakse SFM kompleksoksiidset segajuhtoksiidi töö käigus välja töötatud poorsete elektrolüüdistruktuuride erinevuste kirjeldamisel [9,10].

2.1.5 Hapnikelektrood

Tahkeoksiidses kütuseelemendis leiab hapnikelektroodil aset hapniku redutseerimine. Tahkeoksiidses elektrolüüsielemendis oksüdeeritakse hapnikelektroodil kütuselektroodilt tulnud oksiidioonid molekulaarseks hapnikuks. Nõudmised hapnikelektroodile on üldiselt samad nagu vesinikelektroodil. Erinevuseks on asjaolu, et hapnikelektroodil on tugevalt oksüdeeriv keskkond, mistõttu on raskendatud metallide kasutamine.

Kõrgete töötemperatuuride ning oksüdeeriva keskkonna tõttu saab hapnikelektroodina kasutada vaid kas väärismetalle, nagu pallaadium ja plaatina või perovskiitse struktuuriga segaoksiide. Majanduslikel põhjustel ei ole mõistlik kasutada katoodina väärismetalle [6].

Kõrgetel, üle 800°C töötavates kütuseelementides on enamkasutatud hapnikelektrood perovskiitse struktuuriga $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) tänu selle materjali suurele stabiilsusele. Kesktemperatuursetes kütuseelementides eelistatakse kasutada strontsiumiga dopeeritud $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) [6]. LSC kasutamise puhul on probleemiks selle koostises oleva strontsiumi reageerimine tihti elektrolüüdis kasutatava tsirkooniumiga, nii et tekib SrZrO_3 kiht mis takistab oksiidioonide liikuvust läbi membraani [6].

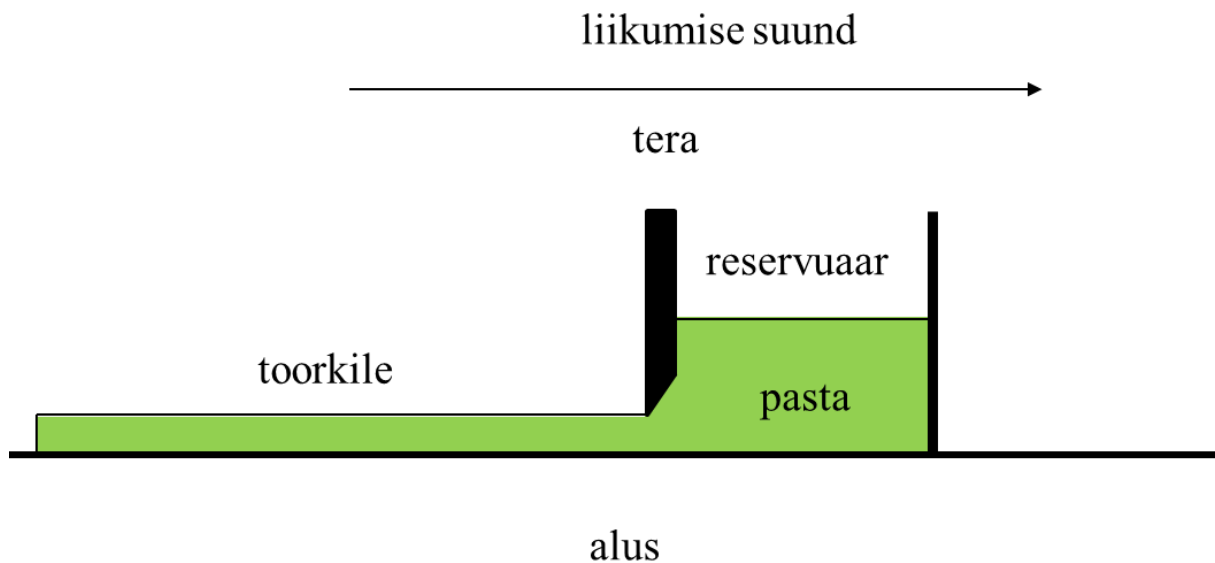
Selles töös kasutatakse perovskiitse struktuuriga ioon- ja elektrijuht $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) katoodi. LSF eeliseks on tema kõrgem aktiivsus kesktemperatuursetes töötingimustes võrreldes LSM-ga.

2.2 Tahkeoksiidelemendi ühikraku valmistamine

2.2.1 Lintvalu meetod ja hapnikelektroodi maatriksi poorsuse optimeerimine

Lintvalu on meetod kindla paksusega tahkete kilede valmistamiseks. Lintvalu meetodit saab kasutada, et valmistada suure pindalaga ning ühtlase struktuuri ja paksusega kilesid, mida muidu oleks raske kas kuivpressides või läbi avade nõrutades valmistada. Lintvalu meetodit kasutatakse laialdaselt kütuseelementide ja kondensaatorite komponentide, plastikkihtide ja muudeeri materjalidest objektide valmistamiseks. Üldjuhul saab lintvalu meetodiga valmistada kilesid mille paksus on pärast kuivamist mõni mikromeeter kuni ~1,3 mm.

Õhukese kile valmistamiseks kantakse pasta reservuaari ning tõmmatakse see seejärel kindla kõrgusega tera alt läbi kandjale. Saadud toorkile paksus sõltub tera kõrgusest ja pasta omadustest. Järgnevalt kile kuivatatakse [11].



Joonis 2. Lintvalu protsessi põhimõtteskeem

Lintvalu meetodil valmistatud kütuseelementide tootmisel kasutatavate kilede peamine koostisosa on keraamiline, metalliline või komposiitpulber. See on ka ainus aine, mis jääb pärast kõikide kile töötlemisetappide läbimist alles ning määrab ära saadava tahke materjali omadused. Kasutatava pulbri omadused nagu osakeste suuruse jaotus, -eripind ja keemilised omadused määravad kasutatavate dispersantide, lahustite ja plastifikaatorite ning sideainete keemilised omadused ja koguse [11].

Kuna lintvalu meetodil valmistatud lähtekilede omadused defineerivad hilisema elektroodi poorsusse on tähtis optimeerida poorsust mõjutavate ainete kogused. Üks võimalus, modifitseerida lõplike elektroodide kihtide poorsust, on lisada kasutatavale pastale poorimoodustajat, mis kile edasise termilise töötamise käigus välja põletatakse. Enamasti kasutatakse poorimoodustajana erinevaid süsinikke, tärklisi või polümetüülmetakrülaati (PMMA). Varieerides poorimoodustaja kogust, saab muuta modifitseeritava maatriksi summaarset poorsust.

Kasutades suurema osakeste suuruse ja väiksema eripinnaga poorimoodustajat (nt PMMA kuulikesed), saadakse maatriksid, milles on selgelt eristatavad poorimoodustajast põhjustatud augud. Kasutades sellist poorsuse modifitseerimise meetodit, tuleb

poorimoodustajat lisada küllaldaselt hulgal, et tekkinud poorid oleksid omavahel ühendatud. Lisades liiga vähe poorimoodustajat, võidakse küll saada piisava poorsusega materjal, ent maatriksi poorid võivad olla suletud, mistõttu sellise materjali kasutamine TOKEs on raskendatud. Sellisel meetodil saadud maatriksites on pooride läbimõõt enamasti suhteliselt suur, tihti üle 20 μm [12].

Alternatiivne võimalus modifitseerida poorusust, kasutades poorimoodustajat, on lisada pastale väikese osakeste suurusega (alla 1 μm) ja suure eripinnaga poorimoodustajat, näiteks tahma. Lisades sellisel juhul pastale piisavalt poorimoodustajat, ümbritsetakse põhiaine osakesed täielikult poorimoodustajaga ning sellega välditakse üksteisest eraldatud pooride teket. Sellisel meetodil saadud poorsed maatriksid on enamasti väga ühtlase struktuuriga, omavahel seotud pooridega, kuid väiksemate pooride läbimõõduga (enamasti suurusjärgus 5 μm). Samas on selliseid pastasid keeruline stabiliseerida tänu rohkele suure eripinnaga poorimoodustaja kogusele. Lisaks on sellistest pastadest tehtud kilede paagutamine tihti probleemataoline [12,13].

Alternatiivne meetod modifitseerida maatriksi poorsust on muuta elektroodi paagutamistemperatuuri või kasutatava lähtepulbri osakeste suurust. Varieerides lähtepulbri osakeste suurust on võimalik väga täpselt kontrollida saadava maatriksi poorsust, pooride mõõtmeid, eripinda, ning kolmikpunktide hulka [5].

2.2.2 Infiltreerimise meetod

Infiltreerimise meetodit kasutatakse alternatiivse meetodina katalüütiliselt aktiivsete tahkeoksiidelemendi elektrodide valmistamiseks. Selle meetodi kasutamise puhul valmistatakse esmalt poorse struktuuriga elektrolüütmaatriksid, kuhu seejärel infiltreeritakse sisse soolalahus, mis sisaldab enamasti vajaminevate metallide katioone sobivas stöhheomeetrilises vahekorras. Sellele järgneb saadud toorelektroodide kuivatamine ja paagutamine. Kuna saadud elektroode ei paagutata täiendavalt kõrgel temperatuuril, on infiltreerimiseks kasutatavate materjalide valik väga lai [14].

Üldjuhul kasutatakse infiltreerimise meetodit, et lisada poorsele maatriksile kas elektrone või ioone juhtivat faasi, või et lisada elektron- ja ioonjuhist segajuhile katalüütiliselt aktiivset faasi. Saadav impregneeritud kiht võib kas katta poorse maatriksi pinna täielikult, juhul kui soovitakse parandada maatriksi juhtivust, või olla poorsel pinnal hajusate täppidena,

juhul kui eesmärgiks on parandada elektroodi katalüütilist aktiivsust katalüütiliselt aktiivse pinna lisamise kaudu. Kuna infiltreerimise meetodil kasutatakse lisatava katalüsaatori sardamiseks ja paagutamiseks elektrolüüdimaterjalide paagutamistemperatuurist madalamaid temperatuure, saab kasutada elektrodimaterjalidena aineid mis muidu reageeriksid paagutamistemperatuuridel elektrolüüdiga. Tänu madalatele paagutamistemperatuuridele säilitab ka poorne maatriks töötlemisprotsesside käigus paremini oma struktuuri [15].

Infiltreerimiseks sobilike elektrod-elektrolüüt-elektrod elektrolüütmaatriksite loomise protsessis valmistatakse esmalt kaks eri morfoloogiaga elektrolüüdi kilet, tihe ja poorimoodustajaga kile. Järgnevalt kiled pressitakse isostaatiliselt nii, et tihe elektrolüüdikile paikneb kahe poorimoodustajaga kile vahel. Järgnevalt töödeldakse kiled termiliselt, mille käigus lagundatakse kiledest oksüdatiivselt välja dispersandid, solvendid, plastifikaatorid ja poorimoodustajad, ning kiled paagutatakse temperatuuril vahemikus 50-80% elektrolüüdi sulamistemperatuurist. Saadud poorsesse maatriksisse infiltreeritakse soovitud elektrodide valmistamise lahused mis jaotuvad kapillaarjõudude toimel ühtlaselt poorses maatriksis. Seejärel kuumutatakse ühikrakk lühiajaliselt 300-500°C. Selle käigus aurustub lahusti ning tekib kontakt elektrolüüdi ning elektroodi vahel. Infiltreerimist korratakse kuni saavutatakse soovitud elektroodi sisaldus poorses maatriksis. Viimase etapina paagutatakse elektrodid elektrolüüdi paakumistemperatuurist madalamal temperatuuril [14].

2.2.3 Termiline töötlus

Termilise töötlemise käigus töödeldakse keraamilisest või metallilisest pulbrist valmistatud materjali selle sulamistemperatuurist madalamal temperatuuril. Termiline töötlemine toimub mitmes etapis eri temperatuuridel ning selle käigus toimuvad materjalis erinevad protsessid. Termilise töötlemise protsessi väljatöötamisel tuleb arvestada materjalide sulamistemperatuure, termilisi paisumiskoefitsiente ning keemilist stabiilsust kõrgetel temperatuuridel. Lisaks ei tohi materjali struktuur töötlemise jooksul laguneda või viga saada ning kõik mittevajalikud koostisosad peavad materjalist välja põlema.

Termilise töötlemise esimeses etapis aurustatakse toorkilest välja lahusti jäägid. Selleks tõstetakse aeglaselt toorkile temperatuurilt ning hoitakse mõnda aega madalal temperatuuril (kuni 200°C). Temperatuuri kiirel tõstmisel võib lahusti hakata liiga kiirelt aurustuma ning see võib rikkuda materjali pinda või sisestruktuuri. Paksemate kilede puhul võib protsess kesta mõni tund [16].

Järgmise etapina põletatakse kilest välja pikemate ahelatega orgaanilised sideained, plastifikaatorid ja dispersandid. Ka see protsess toimub temperatuuri aeglase kasvatamisega, üldjuhul mitte üle 2°C/min, kuna liiga kiire temperatuuri tõstmine võib põhjustada orgaaniliste ühendite keemist ning liiga kiiret väljapõlemist, mille käigus kahjustub soovitud materjali sisestruktuur. Üldjuhul jääb väljapõletamise temperatuur 400-500°C juurde [16].

Järgmise etapina hoitakse vajaduse korral materjali kõrgemal temperatuuril, et põletada maatriksist välja eelmistest etappidest sinna allesjäänud süsinikujäägid. On tõestatud, et süsinik võib poorsesse kihti jääda isegi kõrgetel temperatuuridel, kui väljapõletamise aeg on liiga lühike. Selle etapi temperatuur valitakse materjali paakumistemperatuuri järgi. Valitud temperatuuril peab toimuma süsinikujääkide täielik oksüdatiivne lagunemine aga samas ei tohi toimuda veel osakeste paakumist [17]. Seda etappi nimetatakse särdamiseks.

Toorkile paagutamine toimub temperatuuril 50-80% pulbri sulamistemperatuurist. Sellisel temperatuuril materjal veel ei sula, kuid toimub materjali pinnaenergia vähenemine läbi materjaliosakeste tahkefaasilise ja vähemal määral läbi gaasifaasilise difusiooni soojusliikumise tõttu. Selle tõttu ühinevad paakumise käigus väiksemad materjaliosakesed suuremateks ja materjali sisepinged ning maatriksi poorsus vähenevad. Paagutamiseks tõstetakse materjali temperatuur võimalikult kiiresti paakumistemperatuurile, samas tuleb vältida paksemate või suuremate materjalide korral sisepingete tekkimist tingituna liiga kiirest temperatuuri tõusust. Tõstes temperatuuri piisavalt kiiresti, hakkavad erinevate suurustega osakesed paakuma üheaegselt ning tulemuseks saadakse ühtlasema struktuuriga materjal. Juhul kui temperatuuri tõsta liiga aeglaselt, hakkavad väiksemad osakesed paakuma enne suuremaid. Poorse maatriksi paagutamisel valitakse paagutamiseks võimalikult madal temperatuur. Kuigi paagutades materjali kõrgemal temperatuuril, on võimalik paakumist läbi viia kiiremini, võivad kiirest paakumisest tekkida liiga suured terad, mis võivad sulgeda osa poorsusest [16] ja võivad tekkida paagutatava elektroodi reaktsioonid paagutamisel kasutatavate katteplaatidega.

Viimase etapina jahutatakse saadud maatriks toatemperatuurile. See võib toimuda kas ühtlaselt või vahepealse termostaatilise etapiga. Vahepealset lõõmutamist kasutatakse, et vähendada materjalis sisepingeid ning lasta tekkida sekundaarsetel mikrostruktuuridel. Sellist etappi kasutatakse enamasti materjalidel mis sisaldavad klaasjat maatriksit või millel toimub temperatuuri langetamisel kristallisiire koos ruumala muutusega. Allajahutamise kiirus valitakse võimalikult kiire, samas ei tohi materjalis tekkida sisepingeid [16].

2.3 Tahkeoksiidelemendi ühikraku karakteriseerimine

2.3.1 Impedantsspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia on levinud meetod elektrokeemiliste süsteemide analüüsimiseks. See meetod võimaldab üheainsa mõõtmisega kirjeldada erinevaid elemendis toimuvaid keemilisi ja elektrokeemilisi protsesse. Impedantsspektroskoopia töötab põhimõttel, et süsteemi mõjutatakse muutuva amplituudiga vahelduvpingega ning seejärel mõõdetakse süsteemi vahelduvvoolu, mis on sama sagedusega kuid faasinihkega potentsiaali suhtes [18]. Süsteemi potentsiaal avaldub kujul:

$$u_t = u_t \sin(\omega t) \quad (9)$$

Kus u_t on rakendatav pinge ajahetkel t , ja ω on nurksagedus, mis avaldub sagedusest f valemi järgi:

$$\omega = 2\pi f \quad (10)$$

Lineaarse süsteemi puhul vastab süsteemile antud sinusoidsele potentsiaalile ka sinusoidne voolutugevus mis avaldub:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \alpha) \quad (11)$$

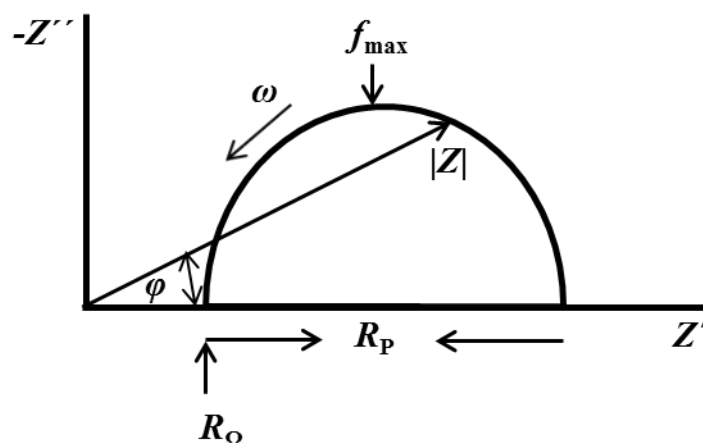
kus I_0 on voolutiheduse amplituud ja α on faasinihe. Sarnaselt Ohmi seadusele, saame arvutada impedantsi kujul

$$Z = \frac{u}{I} = \frac{u_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \alpha)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \alpha)} \quad (12)$$

Kui mõõta impedantsi eri sagedustel, on võimalik iga sageduse kohta arvutada impedantsi moodul ehk summaarne impedants, mis avaldub kompleksmuutujate ruutkeskmisena:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (13)$$

Kus Z' on reaaltakistus ja Z'' on imaginaartakistus ehk mahtuvuslik takistus. Reaaltakistuse ja mahtuvusliku takistuse suhet kirjeldab Nyquisti graafik [18].



Joonis 3. Nyquisti graafik

Koht kus poolkaar lõikab kõrgsageduslikus alas x-telge, vastab oomilise takistuse väärtusele, mis kirjeldab peamiselt elektrolüüdi, kuid vähesel määral ka voolukollektorite, elektrodide, kaablite ja kontaktide oomilist takistust. Poolkaare alune lõik R_p , mida nimetatakse ka polarisatsiooniliseks takistuseks, vastab katoodi ja anoodi elektrokeemiliste protsesside takistuste summale. $|Z|$ on summaarne impedants. Nyquisti graafikute puuduseks on see, et graafikult ei saa lugeda sagedust.

Faasinurga, mis avaldub valemist

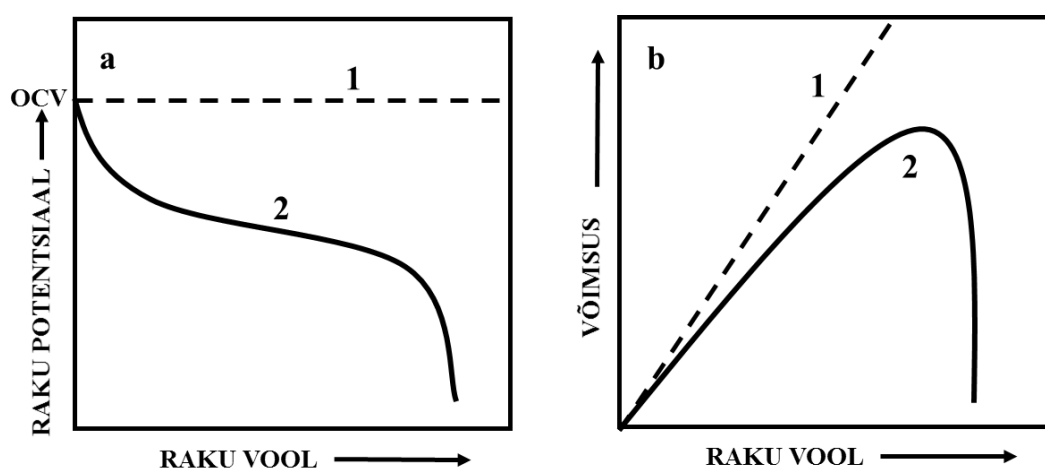
$$\varphi = \cotan \frac{Z''}{Z'}, \quad (14)$$

kus Z' on aktiivtakistus ja Z'' on mahtuvuslik takistus, järgi saab hinnata millise füüsilise loomusega protsessid süsteemis domineerivad. Kui faasinurk on 0° , on piiravaks protsessiks laenguülekanne, kui faasinurk on -45° on piirav massiülekanne ja kui faasinurk on -90° on piirav mahtuvuslik takistus [18].

2.3.2 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria on levinud meetod elektrokeemiliste süsteemide uurimiseks. Tsüklilist voltamperomeetriat kasutatakse tihti orgaanilises ja anorgaanilises keemias, et uurida elektrokeemiliste reaktsioonide kvalitatiivseid ja kvantitatiivseid parameetreid, eriti aga selleks, et määrata redoksreaktsioonide vaheetappide intensiivsusi ja vaheühendite teket reaktsioonides [19].

Tsüklilise voltamperomeetriaga uuritakse elektrodidele rakendatava potentsiaali ja elektroode läbiva voolutugevuse sõltuvust. Muutes potentsiaali kindlas vahemikus tekib potentsiaal-voolutugevus sõltuvus, mis on iseloomulik uuritavale süsteemile. Juhul kui uuritavas süsteemis leiab potentsiaali muutes aset mingi elektrokeemiline reaktsioon, tekivad vaheühendid või toimuvad mingis potentsiaalivahemikus elektrokeemilised reaktsioonid tekivad voolutugevuse järsud hüpped. Üks tähtsamaid parameetreid tsüklilises voltamperomeetrias on potentsiaali laotamise ehk skaneerimise kiirus, mida tavaliselt väljendatakse ühikuga mV/s. Eri süsteemide võrdlemisel on oluline kasutada ühesuguseid skaneerimise kiirusi [19].



Joonis 4. TOKE potentsiaali ja võimsuse sõltuvused voolutihedusest

Ideaaltingimustel on raku potentsiaal konstantne ja sõltumatu kasutatavast voolutugevusest. Madalatel voolutihedustel põhjustab potentsiaalilangust peamiselt aktivisatsioonipolarisatsioon, ehk laenguülekande aeglus, mida iseloomustab potentsiaali järsk langus voolu kasvamisel. Keskmistel voolutihedustel on peamine oomiline polarisatsioonitakistus, mille jooksul pinge sõltuvus potentsiaalist on lineaarne. Kõrgetel voolutihedustel domineerib massiülekandepolarisatsioon, mille tõttu raku potentsiaal väheneb järsult voolutugevuse tõstmisel [2].

Tsüklilise voltamperomeetria eelisteks on suhteliselt odav aparatuur, suur tundlikkus ja kiirus, puuduseks aga vähene selektiivsus, s.t. kõik samaaegselt toimuvad protsessid summeeritakse [19].

3. Eksperimendi metoodika

3.1 Lintvalu meetodil elektrolüüdi kihtide valmistamine

Nii elektrolüüdikihi kui ka poorsete kihtide valmistamiseks kasutati skandiumoksiidiga stabiliseeritud ja tseeriumoksiidi lisandiga tsirkooniumoksiidi ($(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$, ScCeSZ, FCM) eripinnaga $10,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Elektrolüüdikile valmistamise puhul optimeeriti dispersandi kogust arvestades ScCeSZ pulbri eripinda. Dispersandina kasutati kalaõli (MFO, Sigma Aldrich), lahustitena kasutati ksüleenit (Sigma Aldrich) ja veevaba etanooli (Merck) segu, sideainena Butvar B-98 (Sigma Aldrich) ja plastifikaatoritena bensüülbutüüftalaati (Merck) ja polüetüleenglükooli (Sigma Aldrich). Sobiv dispersandi kogus optimeeriti, mõõtes pastade viskoossuse muutust dispersandi koguse muutmisel reomeetriga Physica MCR 101, Anton Paar. Dispersandi koguse optimeerimisel leiti dispersandi kogus, mille korral oli elektrolüüdpasta kõige vedelam.

Poorimoodustajata elektrolüüdpasta valmistamise esimeses etapis segati oksiidipulber, lahustid ja dispersant ning segu homogeniseeriti rullveskil ligikaudu 24 tundi. Teise etapina lisati homogeniseeritud segule sideaine ning taaskord homogeniseeriti segu ligikaudu 24 tundi. Kolmanda etapina lisati pastale plastifikaatorit, segu segati ligikaudu 24 tundi ning seejärel jäeti segu rullveskile aeglasel kiirusel (ca 5-6 pööret minutis) umbes 24 tunniks deaereerima, et eraldada pastast defekte põhjustavad gaasimullid.

Pärast deaereerimist valmistati pastast lintvalu meetodil kiled (joonis 2). Selleks kasutati AFA I Automatic Thick Film Coater, MTI Corporation lintvalu aparaati. Tera kõrguseks fikseeriti 0,4 mm ning tera liikumise kiiruseks 40 mm/s. Valminud toorkiled jäeti toatemperatuuril vähemalt 24 tunniks kuivama.

Poorimoodustajaga kile valmistamisel optimeeriti ScCeSZ lähtepulbri osakeste suurusi paagutamise teel. Lähtepulbreid eelpaagutades kasvas osakese suurus. Pasta valmistamisel varieeriti paagutatud ja paagutamata ScCeSZ pulbrite omavahelist suhet, lahusite, sideainete ja plastifikaatori koguseid ning täiendavate poorimoodustajate kogust ning morfoloogiat.

ScCeSZ lähtepulbri osakeste suuruse optimeerimiseks paagutati kommertsiaalset pulbrit vahemikus $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ ja saadud suuremad osakesed jahvatati planaerveskis (Fritsch Pulverisette 6) kiirustel 200, 300 ja 400 p/min 2 tunni vältel. Välja valiti eelpaagutatud pulber,

mis jahvatati kiirusega 200 p/min. Poorimoodustajana kasutati lintvalupasta valmistamisel lamellaarse kujuga grafiiti nr. 1 (AE-028, TIMCAL, osakeste suurusega 0-20 µm), lamellaarse kujuga grafiiti nr. 2 (Fluka 78391 osakeste suurusega 0-20 µm) ja sfäärilise kujuga aktiivsüsinikku (Strem 06-0100), millest sõeluti välja kolm eri fraktsiooni, 0-20 µm, 0-10 µm ja 10-20 µm kasutades filtersüsteemi Siebtechnik SLS 200. Eelpaagutatud pulbri kasutamisel poorimoodustajaga pasta valmistamiseks valiti välja ScCeSZ pulber, mida oli kuumutatud 1300°C juures ja jahvatatud planaerveskis 200 p/min 2 tundi. Paagutatud ja paagutamata pulbri suhe kõigis sellistes süsteemides on 9:1.

Poorimoodustajaga pasta valmistamise protokoll jäeti samaks nagu poorimoodustajata elektrolüüdipasta valmistamisel. Pasta valmistamise lõppfaasis lisati poorimoodustaja ning seejärel pastat homogeniseeriti vähemalt 24 tundi rullveskil. Saadud pastat ei deaereeritud. Poorimoodustaja stabiliseerimiseks pasta koostises varieeriti lahusti kogust ning ksüleenit ja etanooli vahekorda. Samuti suurendati dispersandi kogust ning sideainena kasutati butvar B-79 (Museum Services Corporation). Pastadest valmistati lintvalu meetodiga kiled, varieeriti tera kõrgust vahemikus 0,15-0,4 mm, tera liikumise kiirus oli kõigil juhtudel 40 mm/s. Saadud kiled jäeti vähemalt 24 tunniks toatemperatuurile kuivama.

3.2 Tahkeoksiidelemendi ühikraku valmistamine

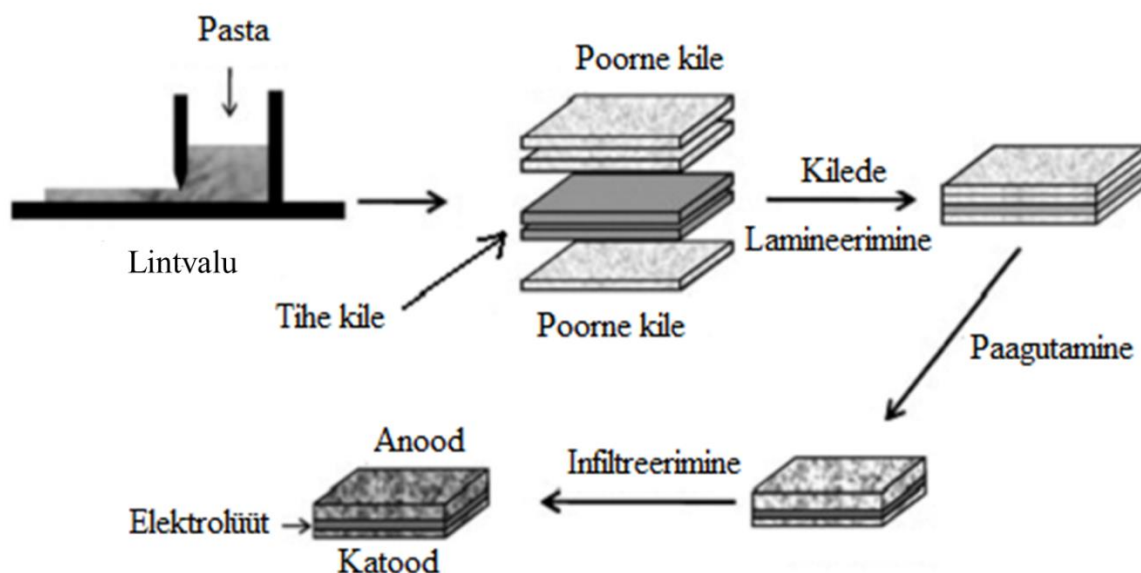
Antud töös valmistati elektrolüüttoetatud kütuseelemendi ühikrakk infiltreerimise meetodil. Kõigepealt valmistati lintvalu meetodil poorsete elektroodide ja tiheda elektrolüüdi kiled, mis seejärel kuivatati, pressiti isostaatiliselt ning paagutati. Saadud poorsetesse maatriksitesse infiltreeriti katalüütiliselt aktiivsed elektroodid.

Ühikraku koostamiseks lõigati poorimoodustajata elektrolüüdikilest 2,8 cm diameetriga ringid, millele asetati seejärel mõlemale poolele sümmeetriliselt ringi keskele 1,4 cm diameetriga poorimoodustajaga kilede ringid. Kolmekihilised kiled lamineeriti isostaatilises pressis (Isostatic laminating system Ils 46, Keko Equipment) temperatuuril 80°C, rõhul 5 Mpa, 8 minuti jooksul. Saadud lamineeritud ühikraku toorikud paagutati 1400°C juures kõrgtemperatuursetes ahjus (Carbolite RTF) kahe poorse alumiiniumoksiidplaadi vahel 5 tunni vältel.

Saadud erinevaid poorseid ühikraku maatrikseid (kokku 44 tk) karakteriseeriti kasutades nii skanneerivat elektronmikroskoopi kui ka valitud objektide korral elavhõbeporosimeetriat (Quantachrome Poremaster GT) kasutades. Elavhõbeporosimeetria tulemuste põhjal valiti välja

neli erinevat struktuuri segajuhtelektroodi infiltreerimiseks. Välja valitud maatriksite poorsuse arvutamiseks kasutati ristlõigete skaneeriva elektronmikroskoopia pilte, mille saamiseks täideti maatriks vedela epoksiidliimiga (M-BOND610, Micro-Measurements), pind lihviti mehaaniliselt käsitsi liivapaberitega karedusega 600, 2000, 3000 ning 6000 ja poleeriti seejärel 2 tunni jooksul 10° nurga all kasutades ionpoleerijat Leica EM RES101. Pildid tehti, kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi Zeiss EVO. Poorsuste arvutamiseks kasutati programmi ImageJ.

Kokku võeti infiltreerimiseks kasutusele neli erinevat poorset elektrolüüdimaatriksi, kusjuures hapnikelektroodi poorne elektrolüüdimaatriks oli kõikide elektrokeemiliste mõõtmiste korral sama ning varieeriti kütuselektroodi poorse elektrolüütmaatriksi struktuuri.



Joonis 5. Ühikraku koostamise protsesside järgnevus

Hapnikelektroodi segajuhtoksiidmaterjalina kasutati $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF), mis valmistati $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar) ja sidrunhappe vesilahusest moolsuhetega 0,8; 0,2; 1; 2. Hapnikelektroodilahuse molaarne kontsentratsioon oli 0,7 M. Kütuselektroodi segajuhtoksiidmaterjalina kasutati $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_6$ (SFM), mis valmistati $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99% Fluka), glütsiini (99% Sigma Aldrich) ja sidrunhappe lahustest moolsuhetega 2; 1,5; 0,5; 4 ja 3. Kütuselektroodi vesilahuse molaarne kontsentratsioon oli 0,2 M.

Ühikraku termilise töötuse järgselt mõõdeti selle mass, et täpselt arvutada infiltreeritud hapnikelektroodi ja kütuseelektroodi massiprotsent ScCeSZ poorses maatriksis. Infiltreerimisega kanti LSF ja SFM ühikraku poorsetesse maatriksitesse. Peale iga infiltreerimisetappi kuvatati maatriks ja lagundati nitraadid 450°C juures 10 minuti jooksul. Infiltreerimise ja paagutamise tsükli korralditi senikaua kuni saavutati hapnikelektroodis ~30% LSF massiprotsent, pärast mida paagutati LSF 900°C juures 4 tundi. Seejärel mõõdeti paagutamisejärgne ühikraku mass ning teise poorsesse maatriksisse infiltreeriti SFM. Infiltreerimise ja paagutamise tsükli korralditi senikaua kuni kütuselektroodis saavutati vajalik (seda suurus varieeriti) SFM massiprotsent. Seejärel paagutati SFM 900°C juures 4 tundi. Pärast paagutamist olid ühikrakud valmis elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks.

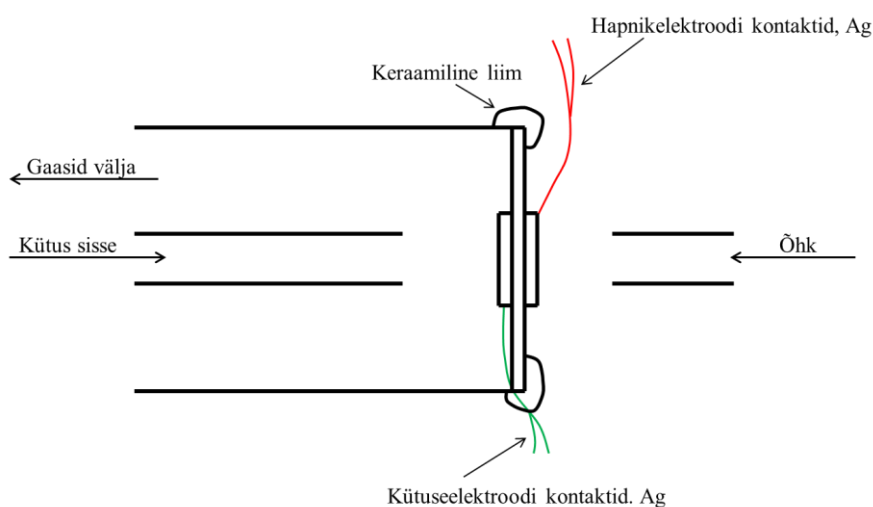
Tabel 1. Täpsed segajuhtelektroodimaterjali kogused poorsetes elektrokeemiliselt karakteriseeritud ühikrakkudes. Number tähe A, B, C või D järel tähistab infiltreeritud SFM protsenti, number tähe P taga tähistab ühikrakus kasutatava elektrolüütmaatriksi poorsust.

	H ₂ Elektroodi poorne maatriks	Infiltreeritud SFM kogus	Infiltreeritud LSF kogus
Rakk A10_P59	Poorne maatriks A	11,2 % (0,001 g)	31,6 % (0,0024 g)
Rakk A20_P59	Poorne maatriks A	21,8 % (0,0022 g)	33,3 % (0,0026 g)
Rakk A30_P59			
Rakk B10_P68	Poorne maatriks B	11,7 % (0,0011 g)	31,6 % (0,0024 g)
Rakk B20_P68	Poorne maatriks B	20 % (0,0021 g)	31,6 % (0,0024 g)
Rakk B30_P68	Poorne maatriks B	30,8 % (0,0037 g)	31,6 % (0,0024 g)
Rakk C10_P69	Poorne maatriks C	10,4 % (0,0006 g)	31,6 % (0,0024 g)
Rakk C20_P69	Poorne maatriks C	20 % (0,0013 g)	35,8 % (0,0029 g)
Rakk C30_P69	Poorne maatriks C	30,7 % (0,0023 g)	29 % (0,0022 g)
Rakk D10_P81	Poorne maatriks D	11,1 % (0,0005 g)	27,8 % (0,002 g)

Rakk D20_P81	Poorne maatriks D	20 % (0,001 g)	31,6 % (0,0024 g)
Rakk D30_P81	Poorne maatriks D	33,3 % (0,002 g)	32,5 % (0,0025 g)

3.3 Tahkeoksiidelemendi elektrokeemiline karakteriseerimine

Tahkeoksiidelement karakteriseeriti kõrgtemperatuursetes toruahjus (Carbolite MTF 12/38/400). Elektroodid ja hõbetaadist kontaktid ühendati omavahel kasutades hõbeliimpastat (SPI). TOKE ühikrakk kinnitati gaasitihedalt alumiiniumoksiidtoru külge, kasutades keraamilist liimi (Aremco Products, inc.), mille funktsioon oli eraldada omavahel katoodi- ja anoodiruum, et tagada nendes erinevad gaasisegud. Mõõtmiseks asetati ühikrakk koos alumiiniumoksiidtoruga toruahju, ühendati gaaside sisselaskesüsteemid ning hõbekontaktid mõõtesüsteemiga (Solartron 1260 ja 1287A). Kütuselektroodi poolele juhiti vesiniku (97%) ja vee (3%) segu voolukiirusega 100 ml/min, hapnikuelektroodi pool oli avatud ümbritsevale atmosfääriõhule, kuid sellele juhiti täiendavalt suruõhku voolukiirusega 100 ml/min.



Joonis 6. Mõõteraku skeem

Ühikraku elektrokeemilised mõõtmised teostati, kasutades Solartron 1260 sagedusanalüsaatorit koos Solartron 1287A potentsiostaadi/galvanostaadiga. Temperatuurivahemikus 650°C-850°C mõõdeti avatud ahela potentsiaalid (OCV), tsüklilised voltamperogrammid ja impedantsspektrid erinevatel ühikraku polarisatsioonidel nii TOKE kui TOEE töörežiimis. Saadud andmed töödeldi ZView, CView ja MS Excel programmidega.

4. Tulemused ja arutelu

4.1 Elektrolüütmaatriksi poorsuse optimeerimine

Märkimisväärse osa tööst moodustas elektrolüüdi poorsete maatriksite struktuuri optimeerimine. Lintvalu meetodil valmistatavate poorimoodustajatega pastade valmistamisel võeti aluseks Tartu Ülikooli keemia instituudis, Füüsikalise keemia õppetoolis välja töötatud ScSZ kilede valmistamise eeskiri, milles varieeriti lahustite, dispersandi ja poorimoodustaja koguseid ning ScCeSZ lähtepulbri osakeste suurust.

4.1.1 ScCeSZ lähtepulbri osakese suuruse mõju poorsele elektrolüütmaatriksile

Töö esimeses pooles sooviti elektrolüütmaatriksite vajalik poorsus saavutada ScCeSZ pulbri paagutamisega ja sellele järgnenud saadud suuremate osakeste jahvatamisega planaarkeskis. Selleks eelpaagutati pulbrit temperatuuridel 1000°C, 1100°C, 1200°C ja 1300°C, mille järgnes saadud pulbrite jahvatamine planaarkeskis pöörlemiskiirustel 200-400 p/min 2 tunni jooksul. Saadud ScCeSZ pulbri osakeste suurusejaotustes tekkisid 2 maksimumi, osakeste suurusega 1,3 ja 8 µm juures (joonis 7). Madalamatel temperatuuridel paagutades oli ülekaalus väiksemad ScCeSZ osakesed, suurusega ~1,3 µm, kõrgematel temperatuuridel suured, mõõtmetega ~8 µm. 1300°C juures paagutades nihkus osakeste suuruse maksimum suuremate osakeste juurde, ~7 µm- ni. Leiti et kõige optimaalsemate suurustega osakesed saadi jahvatades pulbreid kiirusel 200 p/min.

Lintvalu pastade valmistamisel lisati pastasse ka 30% ulatuses paagutamata ScCeSZ algpulbrit, et siduda suured eelpaagutusel saadud osakesed omavahel paremini kokku ning vältida võimaliku maatriksi lagunemist termilise töötlemise käigus. Valmistatud kiled töödeldi termiliselt ning saadud poorsetest kihtidest tehti skaneeriva elektronmikroskoobiga (Semtrack Mini, Microtrack) pildid. Nende tulemuste alusel välistati 1000°C, 1100°C ja 1200°C juures eelpaagutatud pulbrid, kuna nendes oli suuremate pulbri osakeste osakaal liiga väike ning selle tõttu oli saadud maatriksites pooride läbimõõt ja materjalide poorsus väga väikesed (joonis 8a). Edaspidi kasutati vaid 1300°C juures eelpaagutatud elektrolüüdpulbrit mille korral saadud maatriksite pooride läbimõõdud jäid mõne mikromeetri piiresse (joonis 8b). Optimeerimisel leiti, et elektrolüütmaatriks säilitab struktuuri ka 10% eelpaagutamata ScCeSZ lisandiga.

4.1.2 Poorimoodustajate omaduste ja koguse mõju poorsele elektrolüütmaatriksile

Kuna lähtepulbrite omadusi varieerides soovitud elektrodimaatriksi poorsust ei saavutatud otsustati kasutusele võtta täiendavad poorimoodustajad. Poorse elektrodimaatriksi valmistamiseks kasutatavatele lintvalupastadele lisati täiendavat poorimoodustajat. Poorimoodustajana kasutati esmalt lamellaarse struktuuriga grafiiti nr. 1, mille osakeste suuruste maksimum oli 6 ja 12 μm vahel. Nimetatud süsinikku lisati 35 % pasta massist. Juhul kui süsinikku lisada sellest kogusest vähem suurenesid küll saadud poorsete kihtide poorsused märkimisväärselt võrreldes ilma poorimoodustajata kiledega, kuid samas olid saadavad suured poorid omavahel ühendamata ning orienteeritud piki kihti, mis on tingitud lintvalu meetodi kasutamisest (joonis 9).

Täiendavalt võeti poorimoodustajana kasutusele sfäärilise kujuga aktiivsüsinik. Eeldati, et antud süsiniku kasutamisega saadakse maatriksisse poore, mille läbimõõt on ~10-20 μm . Kuna süsinik sisaldas osakesi vahemikus 0-200 μm , sõeluti sellest välja 3 eri fraktsiooni suurustega 0-10 μm , 10-20 μm ja 0-20 μm .

Kasutusele otsustati võtta süsinikufraktsioon 0-20 μm . Valitud poorimoodustajaga valmistatud poorised elektrolüütmaatriksid olid väga ühtlase struktuuriga ning avatud, omavahel seotud pooridega. Saadud elektrolüütmaatriksid sisaldasid lisaks ScCeSZ pulbri paagutamisest tekkinud mõne mikromeetristele pooridele ka poore, mille läbimõõdud jäävad vahemikku 10-30 μm ja mis moodustavad enamiku maatriksi pooride ruumalast. Saadud pooride mõõtmed sõltusid peamiselt kasutatavast sõelutud süsinikufraktsioonist. Samas oli aktiivsüsiniku kasutamisel probleemiks pasta valmistamisel selle suur viskoossus, saadava kile jäikus, ning eelkõige asjaolu, et aktiivsüsinikku ei saanud lisada üle 15% pasta massist, kui sooviti säilitada kile töödeldavus. Suuremate süsinikukoguste lisamisel pragunes poorse maatriksi pind termilisel töötlemisel täielikult ning teatud juhtudel kadus ka täielikult maatriksi poorne struktuur. Sarnast efekti ei täheldatud ühegi teise süsiniku kasutamisel. Optimeerides täiendavalt lahusti kogust pastas lahendati pasta viskoossuse ja kile jäikuse probleem, samas vähenesid seetõttu veidi saadavate maatriksite poorsus ja pooride läbimõõdud.

Kasutusele võeti täiendavalt ka kommertsiaalne lamellaarse kujuga grafiit nr. 2, mis oli osakeste suurusejaotuselt ja kujult sarnane grafiidile nr. 1, aga paksemate grafiidilehekestega. Aktiivsüsinikku sisaldavatesse poorsetesse elektrolüütmaatriksitesse grafiit nr. 2 lisamine suurendas märkimisväärselt nii poorsete elektrolüütmaatriksite poorsust kui pooride mõõtmeid, samas säilis elektrolüütmaatriksi väga ühtlane struktuur.

4.1.3. Tahkeoksiidelementide elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks valitud poorsed elektrolüütmaatsiksid

Elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks võeti kasutusele neli erinevate poorsustega elektrolüütmaatriksit (joonis 10). Kokku karakteriseeriti elektrokeemiliselt 11 ühikrakku. Poorsete maatriksite valmistamisel varieeriti

- 1) Eelpaagutatud oksiidipulbri sisaldust- 0% ja 90%, et selgitada välja eelpaagutatud ScCeSZ pulbri mõju elektrolüütmaatriksi poorsusele ja struktuurile
- 2) Poorimoodustaja sisaldust lintvalu pastas: varieeriti grafiidi nr.1, grafiidi nr. 2 ja aktiivsüsiniku (fraktsioon 0-20 μ m) sisaldust, et saada teada nende mõju kombinatsioonis eelpaagutatud ScCeSZ pulbri sisaldusega.

Neli väljavalitud eri poorsuse ja morfoloogiaga poorset elektrolüüdimaatriksit:

- 1) Poorne elektrolüütmaatriks A. Kasutati eelpaagutamata ScCeSZ pulbrit, poorimoodustajana kasutati grafiiti nr. 2 ja aktiivsüsinikku fraktsiooniga 0-20 μ m, mõlemat lisati lintvalu pastale 15% pasta massist (kokku summaarselt 30%). Paagutusjärgne elektrolüüdimaatriksi poorsus oli 59%. Pooride suurused olid vahemikus 3-8 μ m, kusjuures maksimumid olid 4,8 ja 5,5 μ m juures.
- 2) Poorne elektrolüütmaatriks B. Eelpaagutatud ja eelpaagutamata ScCeSZ pulbri suhe oli 9:1, poorimoodustajana kasutati grafiiti nr. 2 ja aktiivsüsinikku fraktsiooniga 0-20 μ m, mõlemat lisati lintvalu pastale 15% pasta massist (kokku summaarselt 30%). Paagutusjärgne elektrolüütmaatriksi poorsus oli 68%. Pooride suurused on vahemikus 3-8 μ m, kusjuures maksimum oli 6 μ m juures.
- 3) Poorne maatriks C. Kasutati eelpaagutamata ScCeSZ pulbrit, poorimoodustajana kasutati grafiiti nr. 1, mida lisati lintvalu pastale 35% pasta massist. Paagutusjärgne elektrolüütmaatriksi poorsus oli 69%. Pooride suurused on vahemikus 1,2-5 μ m, maksimum oli 2,6 μ m juures.
- 4) Poorne maatriks D. Eelpaagutatud ja eelpaagutamata ScCeSZ pulbri suhe oli 9:1, poorimoodustajana kasutati grafiiti nr. 1, mida lisati lintvalu pastale 35% pasta massist. Paagutusjärgne elektrolüütmaatriksi poorsus oli 81%. Pooride suurused on vahemikus 4-19 μ m, maksimum oli 10 μ m juures.

Valitud poorsete elektrolüütmaatriksite pooride suurusejaotused (joonis 10) ja struktuurid (joonis 11) on toodud lisas.

Katsete põhjal ilmnes, et maatriksite summaarset poorsust mõjutas peamiselt kasutatava poorimoodustaja kogus. Samas mõjutas eelpaagutatud oksiidipulbri kasutamine märkimisväärselt saadavate maatriksite struktuuri. Eelpaagutatud ScCeSZ pulbri kasutamine elektrolüütmaatriksites võrreldes kommertsiaalse ScCeSZ pulbri kasutamisega suurendas poorsust ~10 %. Skanneeriva elektronmikroskoobi piltidelt ja elavhõbeporosimeetria andmetest ilmnes (joonis 10), et eelpaagutatud pulbri kasutamine suurendas märkimisväärselt pooride läbimõõte ning laiendas pooride keskmist suurust. Samuti olid eelpaagutatud pulbrit sisaldavad elektrolüütmaatriksid terve kihi ulatuses ühtlasema struktuuriga. Kuna eelpaagutatud ScCeSZ pulbrit sisaldavad maatriksid olid suuremate pulbri osakestega, tõmbusid need elektrolüütmaatriksid termilise töötlemise ajal vähem kokku võrreldes elektrolüütmaatriksitega, milles kasutati kommertsiaalset ScCeSZ. Maatriksid, mille lintvalu pastas kasutati poorimoodustajana aktiivsüsinikku, olid väga ühtlase struktuuriga võrreldes poorsete kihtidega kus kasutati poorimoodustajatena grafiit nr. 1.

4.2 Tahkeoksiidelementide elektrokeemiline karakteriseerimine

4.2.1 Infiltreeritud SFM koguse mõju tahkeoksiidelementide elektrokeemilistele parameetritele

Kõikidel tahkeoksiidsetel elementidel mõõdeti temperatuuridel 650°C, 700°C, 750°C, 800°C ja 850 °C avatud ahela potentsiaalid. 750°C juures ja tingimustel kus anoodgaasisegu oli 97% H₂ ja 3% H₂O ja katoodegaasisegus oli hapniku osarõhk 0.2 atm oli avatud ahela potentsiaal kõigil ühikrakkudel peale D10_P81 vahemikus 1,100 V kuni 1,121 V. Vaid nimetatud ühikrakul oli see teistest pisut madalam, olles 1,07V. Kõikide ülejäänud tahkeoksiidelementide korral jäi see teoreetilise väärtuse, 1,11 V lähedale. Mõõdetud rakkude OCV ei sõltunud infiltreeritud SFM kogusest, küll aga vähenes temperatuuri kasvades, mis langeb kokku teoreetiliste arvutustega.

Tsüklilistelt voltamperogrammidelt on näha (joonis 12), et tõstes poorsesse elektrolüütmaatriksisse infiltreeritud SFM osakaalu, suurenevad tahkeoksiidelemendi voolutihedused nii TOKE kui TOEE režiimides. Voolutihedused kasvasid SFM koguse suurenemisel kõikide erinevate poorsete elektrolüütmaatriksitega ühikrakkude korral, kuid

erinevas ulatuses. Poorsesse elektrolüütmaatriksisse C infiltreeritud SFM koguse suurendamisel 10 massiprotsendilt 30 massiprotsendile, tõusid voolutihedused temperatuuril 800°C ja potentsiaalil 0,9V juures 0,2 A·cm²-lt 0,57 A·cm²-ni ehk 2,6 korda. Sarnane voolutiheduste suurenemine toimus ka ühikrakkude korral milles kasutati poorset elektrolüütmaatriksi B. Antud käitumine on infiltreerimise meetodil valmistatud tahkeoksiidelementidele tüüpiline ning selle põhjuseks on nii suuremast segajuhtmaterjali kogusest põhjustatud takistuste kahanemine kui ka suurenenud aktiivtsentrite arv.

Tsüklilistelt voltamperogrammidelt (joonis 13) on näha, et madalate maatriksisse infiltreeritud SFM sisalduste juures olid suuremate voolutiheduste väärtustega nii kütuseelemendi kui elektrolüüseri režiimis ühikrakud, mille elektrolüütmaatriksites ei ole kasutatud eelpaagutatud ScCeSZ pulbrit (A ja C). Selle põhjuseks peetakse asjaolu, et elektrolüütmaatriksites, milles kasutati paagutamata ScCeSZ olid poorid keskmiselt väiksemate mõõtmetega ning selle tõttu oli ka elektrolüütmaatriksi eripind suurem. Infiltreerides sellisesse elektrolüütmaatriksisse väiksema koguse katalüütiliselt aktiivset ainet, on võimalik saada suure aktiivtsentrite arvuga elektrood, mis on samas veel piisavalt suure avatud poorsusega. Suurendades infiltreeritud SFM hulka 20 %-ni massi järgi, käitusid kõik erinevate elektrolüütmaatriksitega ühikrakud sarnaselt.

Suurendades SFM hulka elektrolüütmaatriksites 30%-ni massi järgi (joonis 14), käitus temperatuuril 800°C TOEE režiimis kõige paremini ühikrakk D30_P81, milles kasutati eelpaagutatud ScCeSZ pulbriga poorset elektrolüütmaatriksimaatriksi D, saavutades potentsiaalil 1.4 V voolutiheduse 0,35 A/cm². TOKE režiimis oli suurima voolutihedusega paagutamata ScCeSZ pulbrist valmistatud C30_P69, voolutihedusega -0,57 A/cm² potentsiaalil 0,8V. Temperatuuril 850°C (joonis 15) oli elektrolüüsirežiimis kõige suuremate voolutihedustega endiselt ühikrakk D30_P81 ning TOKE režiimis olid ühikrakud C30_P69 ja D30_P81 võrdsete voolutihedustega (-0,69 A/cm² 0,8V juures). Poorsete elektrolüüdimaatriksitega C ja D valmistatud ühikrakkude voolutiheduste võrdsustumine põhjuseks on asjaolu, et kõrgemal temperatuuril ei suuda peenepoorilise elektrolüütmaatriksi baasil valmistatud ühikrakkudes suurenenud juhtivuse ja elektroodi aktiivsuse tingimustes tagada piisavat massiülekannet ning tekib suurem massiülekanDETAKISTUS võrreldes ühikrakkudega, milles kasutati suurepoorilist elektrolüütmaatriksit D.

Nyquisti graafikutelt (joonis 16) on näha, et suurendades poorsetesse elektrolüütmaatriksitesse infiltreeritud SFM kogust, vähenesid märkimisväärselt elektroodide

polarisatsioonilised takistused. Tõstes poorse elektrolüütmaatriksiga B valmistatud ühikrakku infiltreeritud SFM kogust 10%-lt 20%-le, vähenes oomiline takistus temperatuuril 800°C elektrolüüsirežiimil, potentsiaalil 1,3V, 1,03 Ω/cm^2 -lt takistusele 0,38 Ω/cm^2 ehk 2,71 korda. Mõõtes samal elemendil impedantsspektri kütuseelemendi režiimis, potentsiaalil 0,9V (joonis 17) vähenes oomiline takistus 0,77 Ω/cm^2 -lt takistusele 0,3 Ω/cm^2 ehk 2,56 korda. Sarnased sõltuvused ilmnesid infiltreeritud SFM koguse suurendamisel ka ühikrakkudel milles kasutati poorseid elektrolüütmaatrikseid C ja D. Järjestiktakistuste languse põhjuseks oli asjaolu, et kuna SFM näol on tegemist nii oksiidioon- kui elektronjuhiga, tõuseb SFM koguse suurendamisel kogu elektrolüütmaatriksi oksiidioonjuhtivus. Vaid poorse elektrolüütmaatriksiga A valmistatud ühikrakul oli järjestiktakistuste langus infiltreeritud elektroodi koguse suurendamisel väiksem võrreldes teiste poorsete maatriksitega. SFM koguse suurendamisel 10%-lt 20%-ni langes nimetatud elektroodi järjestiktakistus 800 °C juures 34%. Selle põhjuseks, peetakse asjaolu, et poorne elektrolüütmaatriks A on madala poorsusega võrreldes teiste poorsete elektrolüütmaatriksitega. Madala poorsuse ja kõrge tahke faasi osakaalu tõttu oli maatriksi elektrolüütstruktuur omavahel juba varem heas kontaktis, tänu millele struktuuri juhtivus ei tõusnud infiltreeritud SFM koguse suurendamisel sama palju nagu teiste struktuuride korral.

Kuna joonistelt on näha (joonised 16 ja 18 ning 19 ja 21), et impedantsspektrite karakterised sagedused ning impedantsspektrite kujud ei muutu infiltreeritud SFM koguse muutudes, võib järeldada, et reaktsioone limiteerivate protsesside iseloom ei sõltu poorsetesse elektrolüütmaatriksitesse infiltreeritud SFM kogusest. Faasinurga sagedussõltuvustest (joonised 20, 21) oli näha, et kuigi nii TOEE kui TOKE režiimis töötades tõusis poorse elektrolüütmaatriksiga B valmistatud ühikraku madalsageduslikus osas SFM koguse suurendamisel massiülekanDETAKISTUSE osakaal, jäävad faasinurgad sellegipoolest madalaks ning reaktsiooni piiravaks protsessiks oli laenguülekanDETAKISTUSE aeglus. Samasugused tendentsid ilmnesid kõigil uuritud struktuuridel.

Jälgides ühikrakkude polarisatsioonilisi takistusi (joonis 22) ja summaarseid takistusi (joonis 23) on näha, et need langevad infiltreeritud elektroodi koguse suurenemisel ja temperatuuri kasvul kuni jõuavad stabiilse platooni. Takistuste langemise põhjuseks on elektroodide aktiivsete reaktsioonitsentrite arvu suurenemine ning maatriksi juhtivuse kasv SFM koguse suurenemisel poorses elektrolüüdimaatriksis. Töötemperatuuri kasvades takistused vähenevad kuna kiirenevad ionide liikuvused maatriksis ja elektrokeemiliste reaktsioonide ning kütuste massiülekanDE kiirused kasvavad. Nii polarisatsiooniliste kui

summaarsete takistuste vähenemisel on selge seos SFM koguse suurenemise ja elektrolüütmaatriksite poorsusega. Mida poorsemad on elektrolüütmaatriksid, seda kiirem on takistuste vähenemine SFM koguse lisamisel. Poorse elektrolüütmaatriksiga D valmistatud ühikrakul, mille poorsus on 81%, vähenes polarisatsiooniline takistus potentsiaalil 1,1 V ja temperatuuril 750°C infiltreeritud SFM koguse suurendamisel 10%-lt 30%-le 5,4 korda. Poorsete elektrolüütmaatriksitega B ja C valmistatud ühikrakkudes, mille poorsused on vastavalt 68% ja 69%, vähenesid polarisatsioonilised takistused samadel tingimustel 2,1 ja 2 korda. Poorse elektrolüütmaatriksiga A valmistatud ühikrakkudes, mille poorsus on 59%, vähenes polarisatsiooniline takistus samadel tingimustel vaid 1,15 korda. Varieerides potentsiaali ja temperatuuri, ei muutunud takistuste suhtarvud märkimisväärselt.

4.2.2 Kasutatava poorse maatriksi mõju tahkeoksiidelemendi elektrokeemilistele parameetritele

Tsüklilise voltamperomeetria graafikult (joonis 13, 15) on näha, et tahkeoksiidelemendi voolutihedused sõltuvad märkimisväärselt sellest, mis tüüpi poorset elektrolüütmaatriksit kasutada. Kütuseelemendi režiimis olid ühikrakud C30_P69 ja D30_P81 potentsiaalil 0,9 V võrdsete voolutihedustega. Mõlema voolutihedus oli $-0,47 \text{ A/cm}^2$. Ühikrakul B30_P68 oli vastav voolutihedus ligikaudu 2 korda väiksem, $-0,24 \text{ A/cm}^2$. Poorsesse elektrolüütmaatriksisse A polnud võimalik infiltreerida nii suurt (30%) SFM kogust. Selle põhjuseks oli nimetatud maatriksi kõige väiksem pooride ruumala ja ka keskmine poori raadius võrreldes teiste struktuuridega mistõttu maatriks ummistus infiltreerimise kestel. Samas olid 10% SFM sisalduse juures (joonis 13) kõige aktiivsemad nii TOKE kui TOEE režiimis just A10_P59 ja C10_P69 ühikrakud, vastavate voolutihedustega $-0,14$ ja $-0,13 \text{ A/cm}^2$ potentsiaalil 0,9V, ning $0,14$ ja $0,15 \text{ A/cm}^2$ potentsiaalil 1,3 V. Poorsete elektrolüütmaatriksitega D ja B valmistatud ühikrakkude voolutihedused olid märkimisväärselt väiksemad, vastavalt $-0,03$ ja $-0,05 \text{ A/cm}^2$ potentsiaalil 0,9V ning potentsiaalil 1,3 V mõlemal $0,06 \text{ A/cm}^2$. Poorsete elektrolüütmaatriksitega A ja C valmistatud ühikrakkude märkimisväärselt suurema aktiivsuse põhjuseks madalate SFM sisalduste juures peetakse paagutamata ScCeSZ pulbri kasutamist nimetatud poorsetes struktuurides mis tagas neile suure eripinna ning seeläbi ka suurema aktiivsuse võrreldes poorsete elektrolüütmaatriksitega B ja D valmistatud ühikrakkudega.

Kõige suuremad voolutihedused mõõdeti 30% SFM sisaldusega poorse elektrolüütmaatriksiga D valmistatud ühikrakul temperatuuril 850°C ning potentsiaalil 0,7V

(joonis 15), kui voolutiheduseks saadi $-0,94 \text{ A/cm}^2$ ehk $0,658 \text{ W/cm}^2$. TOEE režiimis käitusid 30% SFM sisaldusega poorsetest elektrolüütmaatriksitest valmistatud ühikrakud sarnaselt, jõudes u 1.4 V juures vooluplatoole, mille põhjuseks oli ilmselt madal (3%) vee sisaldus kütusesegus, mistõttu elektrolüüsirežiimis töötades tekkis ühikrakkudel kiiresti kütuse puudujääk ning seetõttu ei saanud voolutihedused kasvada. Siiski tekkis platoo erinevatest poorsetest elektrolüütmaatriksitest valmistatud ühikrakkude korral erinevate potentsiaalide juures. Seda nähtust saab selgitada erinevate poorsete elektrolüütmaatriksite kasutamisest tuleneva erineva lõpppoorsuse, mikrostruktuuri ja elektrokeemilise aktiivsusega ning ka erinevate difusiooniliste takistustega nendes maatriksites.

Jälgides 10% SFM sisaldusega ühikrakkude Nyquisti graafikut (joonis 24) temperatuuril 800°C potentsiaalil $1,3 \text{ V}$, eristuvad selgelt kehte tüüpi kõverad. Ühikrakkudel A10_P59 ja C10_P69 olid ühteaegu madalad nii polarisatsioonilised kui oomilised takistused. Poorsest elektrolüütmaatriksist A valmistatud ühikrakul olid sellistel tingimustel polarisatsiooniline ja oomiline takistus vastavalt $0,87 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ja $0,58 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ning elektrolüütmaatriksist C valmistatud ühikrakul oli oomiline takistus $0,73 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ja polarisatsiooniline takistus $0,67 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Teise grupi moodustavad eelpaagutatud ScCeSZ pulbriga valmistatud poorsete elektrolüütmaatriksitega D ja B tehtud ühikrakud. Neil olid märkimisväärselt suuremad oomilised ja polarisatsioonilised takistused, vastavalt mõlemal $1 \Omega\cdot\text{cm}^2$ oomilisel takistusel ning $1,8$ ja $2,1 \Omega\cdot\text{cm}^2$ polarisatsiooniliste takistustena. Ühikrakkude A10_P59 ja C10_P69 madalaid oomilisi takistusi selgitatakse väiksema pooride ruumala ja keskmise poori diameetriga, mis tagasid pärast impregneerimist struktuurisisesest hea juhtivuse ka madala SFM sisalduse korral. Samas on antud Nyquisti graafikute kujud sarnased, mistõttu võib järeldada, et limiteerivad elektrodprotsessid on erinevatel poorsetel maatriksitel põhinevatel elektrodidel samad. Seda kinnitab ka vastav Bode graafik (joonis 25) millelt on näha, et kõikidel juhtudel on kõrgematel sagedustel märgata osalist difusioonilist takistust ning madalamatel sagedustel on reaktsiooni limiteeriv protsess valdavalt laenguülekanDETAKISTUS.

30% SFM sisaldusega tahkeoksiidelementide Nyquisti graafikust (joonis 26) mis mõõdeti temperatuuril 800°C potentsiaalil $1,3\text{V}$ on näha, et sellel temperatuuril on kõige väiksemad oomilised ja polarisatsioonilised takistused ühikrakul D30_P81, vastavalt $0,21 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ja $0,66 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Ühtlasi oli vastava mõõtmise Bode graafiku (joonis 27) järgi sellistel tingimustel ühikraku D30_P81 nii madalsageduslikus kui kõrgsageduslikus osas reaktsiooni domineerivaks limiteerivaks protsessiks laenguülekanDETAKISTUS segatuna mõningase massiülekanDELIMITATSIOONIGA. Ühikrakul C30_P69 oli oomiline takistus praktiliselt sama nagu

ühikrakul D30_P81, $0,23 \Omega \cdot \text{cm}^2$, aga raku polarisatsiooniline takistus on 51% kõrgem, $1,06 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ühtlasi on jooniselt 27 näha, et madalsageduslikus osas tekkis ühikrakule C30_P69 märkimisväärne massiülekanDETAKISTUS. Poorse maatriksi B baasil valmistatud ühikrakk jäi summaarselt takistuselt elektrolüütmaatriksitest C ja D valmistatud ühikrakkude vahepeale, olles küll sarnase polarisatsioonilise takistusega ja karakterse kõvera kujuga nagu ühikrakk D30_P81, aga 1,76 korda suurema oomilise takistusega.

Kütuseelemendi režiimis töötades (joonis 28) on näha, et poorsete maatriksitega C ja D valmistatud ühikrakud käitusid temperatuuril 800°C potentsiaalil $0,9\text{V}$ praktiliselt ühtemoodi. Ühikrakul C30_P69 oli $0,05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ võrra suurem oomiline takistus kui ühikrakul D30_P81, aga võrdne polarisatsiooniline takistus, kuid kuna oomiliste takistuste erinevus oli väga väike, võib selle erinevus jääda elektrolüüdist põhjustatud juhusliku vea piiresse. Ka poorsest elektrolüütmaatriksist B valmistatud ühikrakk käitus eelnimetatutega sarnaselt, kuigi sellel oli märgatavalt suurem ($0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$), oomiline takistus. Vastavalt Bode graafikult (joonis 29) võib näha et kõigil kolmel sellistel tingimustel mõõdetud tahkeoksiidrakul on reaktsiooni domineerivalt limiteeriv protsess laenguülekanDETAKISTUS. Ühikrakul C30_P69 tõusis võrreldes teiste ühikrakkudega madalsageduslikus osas veidi massiülekanDETAKISTUSE osakaal, mida saab selgitada nimetatud ühikraku elektrolüütmaatriksi pooride väiksemate mõõtmetega.

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärk oli valmistada erinevate poorsustega $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$ (ScCeSZ) elektrolüüdimaatriksid ja testida sünteesitud maatriksite poorsuse mõju summaarsetele elektrokeemilistele parameetritele erinevate infiltreeritud $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ koguste (10, 20 ja 30 %) korral.

Kasutades kommertsiaalset ja 1300°C eelpaagutatud ScCeSZ elektrolüüdipulbrit ning kolme erinevat poorimoodustajat, valmistati lintvalu meetodil tihe elektrolüüdikile ning 4 erinevat poorimoodustajaga elektrolüüdikilet, mis lamineeriti ja paagutati. Valmistatud kütuselektroodide elektrolüüdimaatriksite struktuurid karakteriseeriti kasutades elavhõbeporosimeetriat ning skaneerivat elektronmikroskoopiat. Saadud erineva poorsusega ning pooride suurusejaotusega ScCeSZ kütuselektroodi elektrolüüdimaatriksisse infiltreeriti ~10%, ~20% ja ~30% $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ segajuht kütuselektroodimaterjali. Poorsesse hapnikelektroodi elektrolüütmaatriksisse infiltreeriti ~30% katalüütiliselt aktiivset $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ hapnikelektroodimaterjali. Valmistatud 11 erinevat ühikrakku karakteriseeriti elektrokeemiliselt temperatuuridel 650°C, 700°C, 750°C, 800°C ning 850°C, mõõtes ühikrakkude tsüklilised voltamperogrammid ja impedantsspektrid.

Eelpaagutatud ScCeSZ pulbri kasutamine suurendas ~10% võrra valmistatud poorsete maatriksite poorsust ja tõstis märgatavalt elektrolüüdimaatriksite pooride mõõtmeid. Suuremate osakeste suurusega ScCeSZ pulbri kasutamine põhjustas elektrolüütmaatriksite eripinna ja selle kaudu ka ühikrakkude aktiivsuse kahanemist madalatel SFM sisaldustel. Sfäärilise kujuga aktiivsüsinikku kasutades saadi väga ühtlase struktuuriga ja suuremate pooride mõõtmetega poorsed elektrolüüdimaatriksid, kuid selliste elektrolüütmaatriksite kasutamine ühikrakkudes põhjustas kõrgemate SFM sisalduste korral madalamaid aktiivsusi.

10% SFM sisalduse korral andsid kõrgeima elektrokeemilise aktiivsuse elektrolüütmaatrikseid A ja C, millel oli temperatuuril 800°C voolutihedused 0,9V potentsiaali juures vastavalt 0,14 ja 0,13 A/cm². Selle põhjuseks peetakse nimetatud elektrolüütmaatriksite suurt eripinda ning head elektrolüütmaatriksisest SFM osakete omavahelist kontakti. 30% SFM sisalduse korral ilmnes kõrgeim elektrokeemiline aktiivsus elektrolüütmaatriksite C ja D kasutamisel saadud elektroodid. 800°C juures potentsiaalil 0,9V mõõdeti nimetatud ühikrakkude voolutihedusteks 0,47 A/cm². Selle põhjuseks peetakse nimetatud ühikrakkudes kasutatavate poorsete elektrolüütmaatriksite suurt avatud poorsust. Suurim mõõdetud voolutihedus oli 30% SFM sisaldusega ühikrakul mille kütuselektroodi elektrolüütmaatriksina

kasutati maatriksi D. 850°C juures potentsiaalil 0,7V saavutati sellise ühikraku voolutiheduseks 0,94 A/cm² ehk 0,66 W/cm². Ka elektrolüüsirežiimis olid kõige suuremad voolutihedused temperatuuril 850°C 30% SFM sisaldusega poorse elektrolüütmaatriksiga D valmistatud ühikrakul.

Tänuavaldused

Töö autor tänab enda juhendajaid Tartu Ülikooli Füüsikalise ja elektrokeemia keemia vanemteadurit Gunnar Nurka ja teadurit Kadi Lillmaad, kes toetasid oma nõu ja õpetussõnadega töö valmimist. Lisaks tänatakse TTÜ Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudi vanemteadurit Mai Uibut, Füüsikalise ja elektrokemia teadurit Mihkel Vestlit, magistrant Rait Kanarbikku ja geoloogia analüütikut Marian Külaviiri. Retsenseerimise vaeva eest tänatakse Mart Väärtnõud.

Kasutatud kirjandus

- [1] M. van den Bossche, S. McIntosh, Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells, Fuel Cells. (2013) 31–76. doi:10.1007/978-1-4614-5785-5_3.
- [2] S. C. Shingal, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and applications, Elsevier, 2003.
- [3] S. Zha, Z. Cheng, M. Liu, Sulfur Poisoning and Regeneration of Ni-Based Anodes in Solid Oxide Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B201. doi:10.1149/1.2404779.
- [4] Jeffrey W. Fergus; Rob Hui; Xianguo Li; David P. Wilkinson; Jiujiun Zhang, Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance, 2009.
- [5] P. Moller, R. Kanarbik, I. Kivi, G. Nurk, E. Lust, Influence of Microstructure on the Electrochemical Behavior of LSC Cathodes for Intermediate Temperature SOFC, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F1245–F1253. doi:10.1149/2.037311jes.
- [6] N.Q. Minh, Takehiko Takahshi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, 1995. doi:10.1080/03050068.2013.803783.
- [7] S. Tao, J.T.S. Irvine, Synthesis and Characterization of ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}$) $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A252–A259. doi:10.1149/1.1639161.
- [8] K. Tamm, R. K ngas, R.J. Gorte, E. Lust, Solid oxide fuel cell anodes prepared by infiltration of strontium doped lanthanum vanadate into doped ceria electrolyte, Electrochim. Acta. 106 (2013) 398–405. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.127.
- [9] Q. Liu, C. Yang, X. Dong, F. Chen, Perovskite $\text{Sr}_{2}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 10039–10044. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.016.
- [10] Y. Wang, T. Liu, S. Fang, F. Chen, Syngas production on a symmetrical solid oxide $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ co-electrolysis cell with $\text{Sr}_{2}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6\text{-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ electrodes, J. Power Sources. 305 (2016) 240–248. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.11.097.
- [11] Mistler R. E; Twina E. R, Tape Casting: Theory and Practice, Wiley-American Ceramic Society, 2000.
- [12] A. Torabi, A.R. Hanifi, T.H. Etsell, P. Sarkar, Effects of Porous Support Microstructure

- on Performance of Infiltrated Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) B201. doi:10.1149/2.068202jes.
- [13] Z. Salehi, F. Basoli, A. Sanson, E. Mercadelli, S. Licoccia, E. Di Bartolomeo, Porous/dense $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) bilayer infiltrated with metallic oxidation catalyst, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16455–16463. doi:10.1016/j.ceramint.2014.07.155.
- [14] W.H. Kan, A.J. Samson, V. Thangadurai, Trends in electrode development for next generation solid oxide fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 17913. doi:10.1039/C6TA06757C.
- [15] T.Z. Sholklapper, C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C. Dejonghe, Synthesis of dispersed and contiguous nanoparticles in solid oxide fuel cell electrodes, *Fuel Cells* 8 (2008) 303–312. doi:10.1002/fuce.200800030.
- [16] L.C. De Jonghe, M.N. Rahaman, Sintering of Ceramics, *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop.* 1–2 (2003) 187–264. doi:10.1016/B978-012654640-8/50006-7.
- [17] R.M.C. Clemmer, S.F. Corbin, Effect of graphite pore-forming agents on the sintering characteristics of Ni/YSZ composites for solid oxide fuel cell applications, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 9 (2012) 1022–1034. doi:10.1111/j.1744-7402.2011.02639.x.
- [18] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2005. doi:10.1002/0471716243.
- [19] D. A. Skoog; D. M. West; F. J. Holler; S. R. Crouch, *Fundamentals of analytic chemistry*, Brooks/Cole. (2014) 1088.

Summary

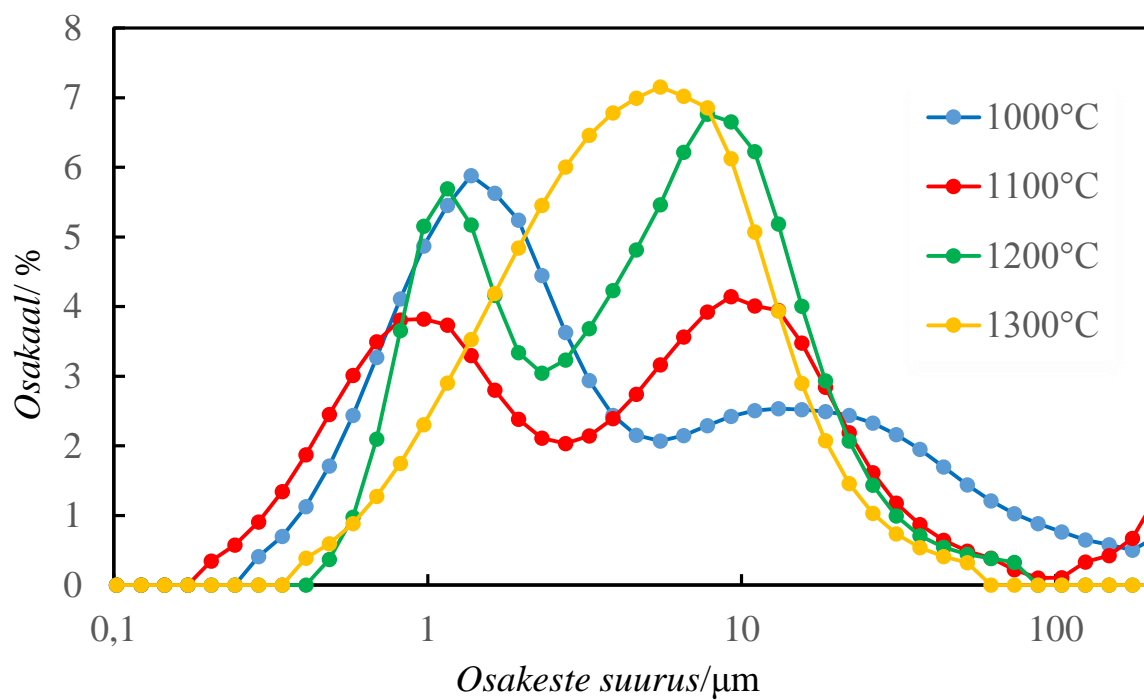
In this study, the microstructure of $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$ (ScCeSZ) based porous electrolyte scaffold was optimized and electrolyte supported solid oxide cells were prepared by infiltration method. Microstructure of the prepared porous electrolyte scaffolds and electrochemical properties of prepared solid oxide cells were investigated.

Dense electrolyte tape and four different electrolyte tapes, using commercial and calcinated ScCeSZ electrolyte powder with three different pore formers were prepared, which in turn were laminated and sintered. Structures of the prepared porous electrolyte scaffolds were characterized, using mercury porosimetry and scanning electron microscopy. Approximately 10%, 20% and 30% of catalytically active double perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM) was infiltrated into those four different porous fuel electrode ScCeSZ scaffolds with different porosity and pore size distributions. Approximately 30% of catalytically active $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) perovskite material used as oxygen electrode, was also infiltrated into porous ScCeSZ scaffold. All prepared 11 solid oxide cells were electrochemically characterized between temperatures of 650°C to 850°C.

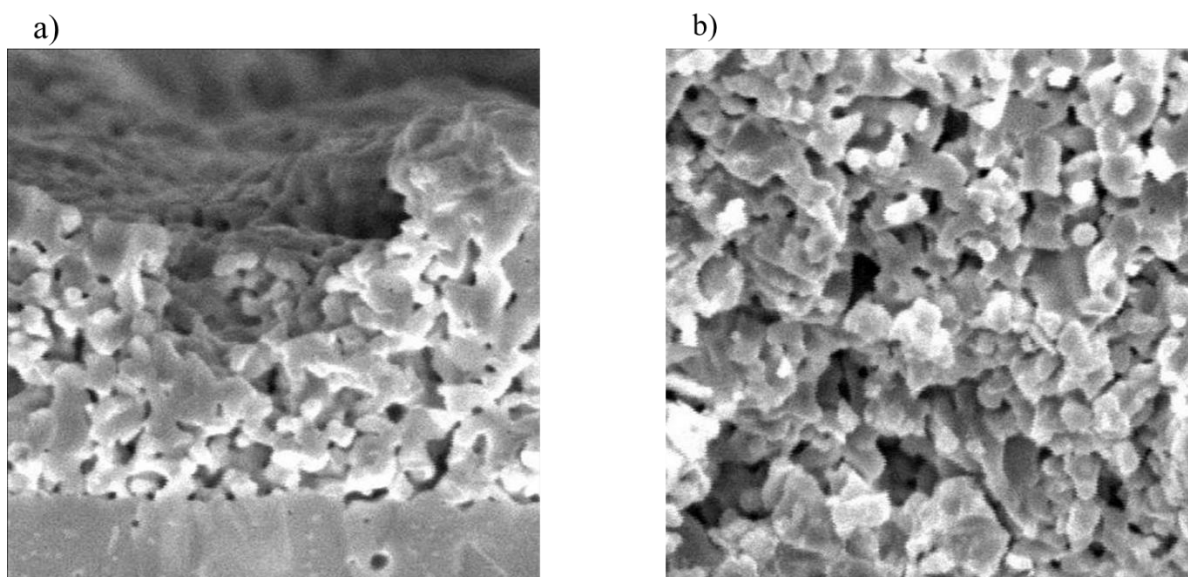
The porosity of porous electrolyte scaffolds was increased ~10%, as well as the pore sizes, by using a calcinated ScCeSZ electrolyte powder. However due to the use of electrolyte powder with the increased particle sizes, specific area of electrolyte matrixes decreased. This resulted in decrease in solid oxide cell efficiency at lower SFM concentrations.

At 10% SFM loadings, solid oxide cells with porous electrolyte scaffolds A and C were most effective, having current density values of 0,14 and 0,13 A/cm², respectively, at temperature 800°C and at potential 0,9V. The main reason for this was the useage of uncalcinated ScCeSZ powder, which resulted in greater specific area and therefore better interelectrode conductivity due to better contact between electrolyte particles. At 30% SFM loadings, current density of 0,47 A/cm² was measured for solid oxide cells with porous electrode scaffolds C and D at temperature 800°C and at potential 0,9V. Highest current density value 0,94 A/cm² or power density 0,66W/cm² was measured for solid oxide cell with porous electrolyte scaffold D at 30% SFM loading at temperature 850°C at potential 0,7V.

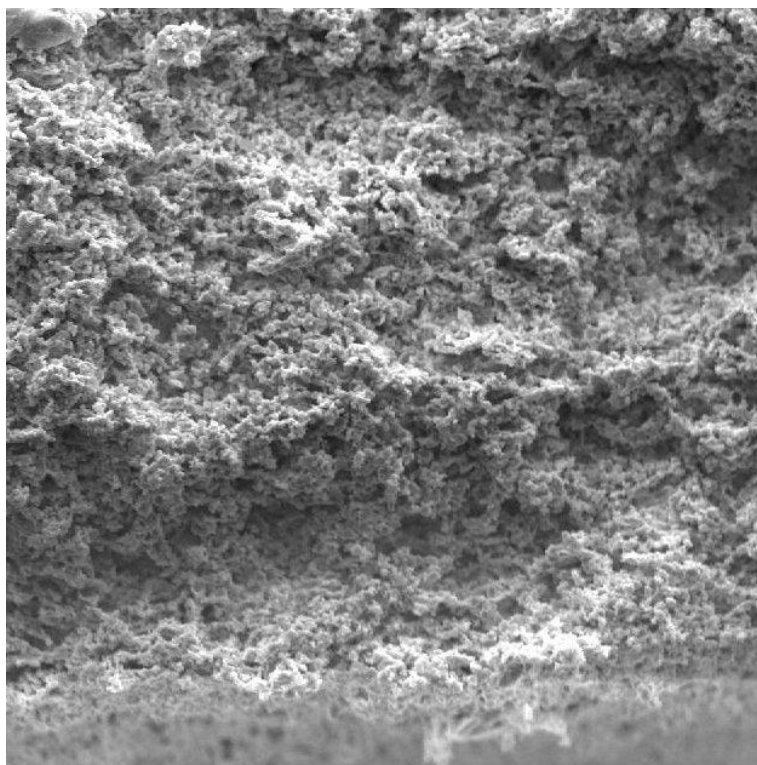
Lisad



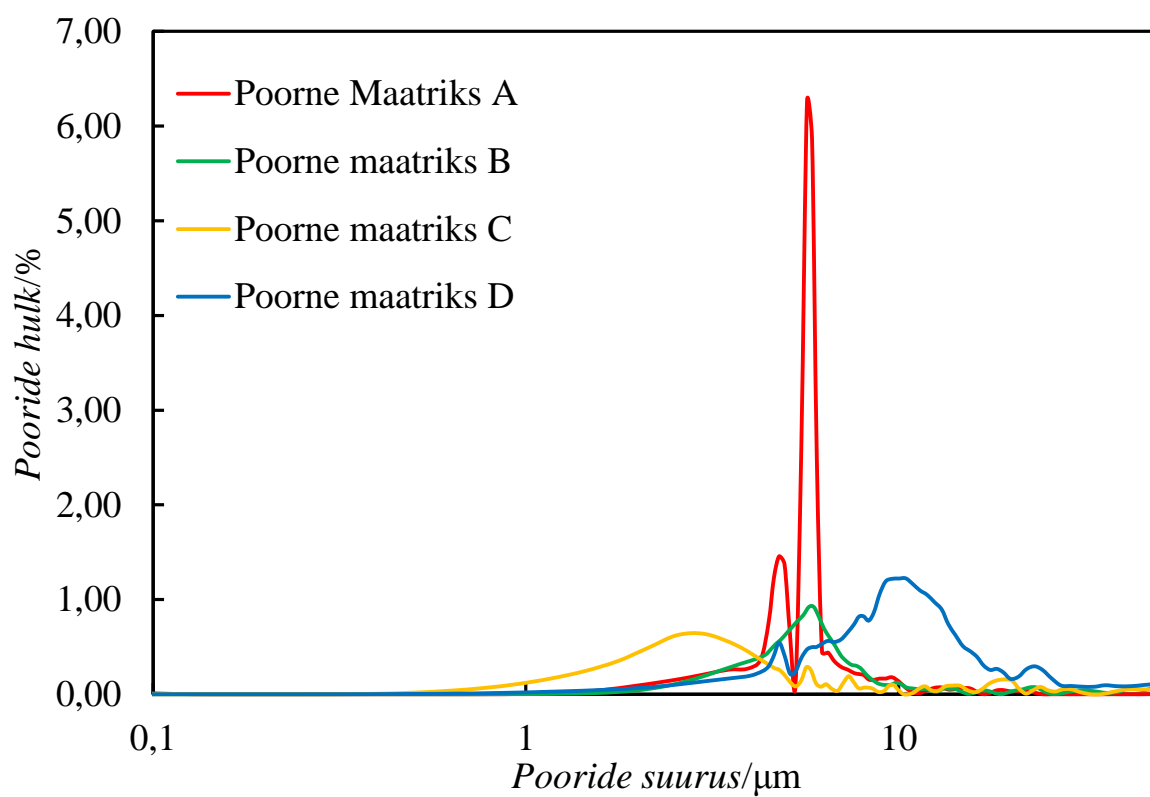
Joonis 7. Eelpaagutatud ja jahvatatud ScCeSZ osakeste suurusejaotuste sõltuvus temperatuurist, jahvatatuna kiirusel 200 p/min.



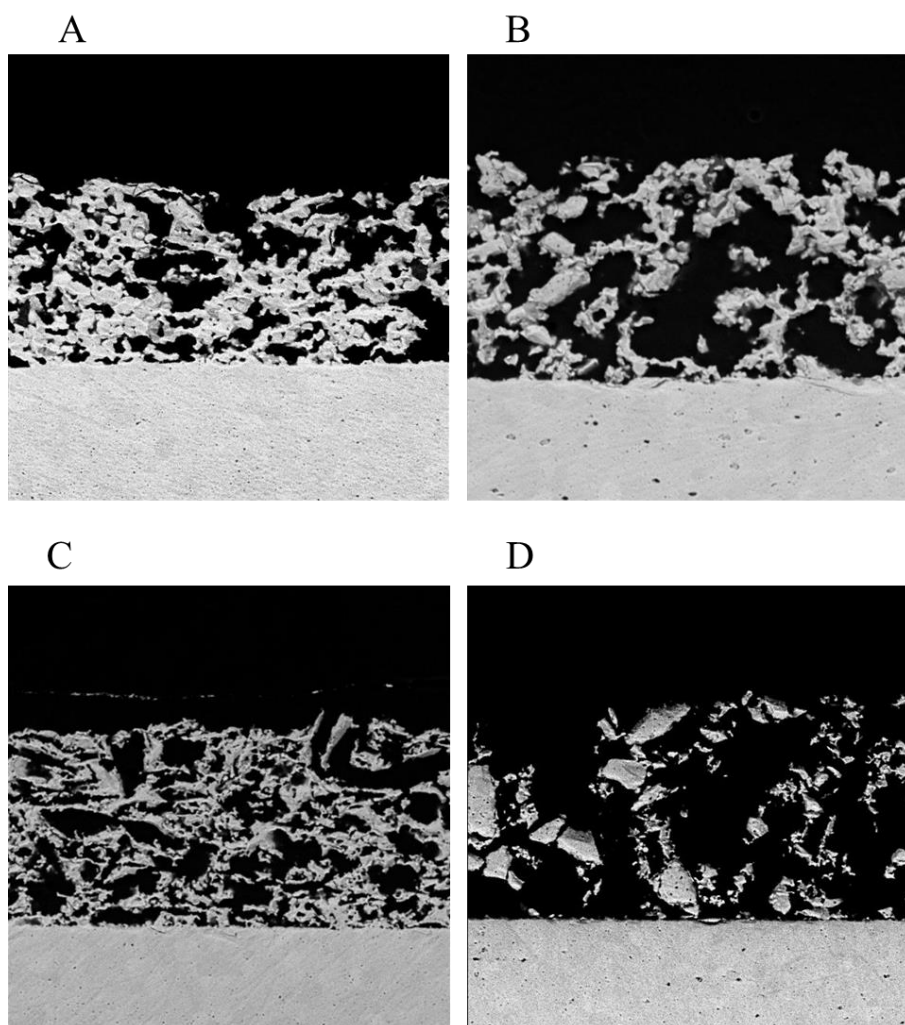
Joonis 8. 1000°C eelpaagutatud ScCeSZ pulbrist tehtud poorse elektrolüüdi maatriks (a) ja 1300°C eelpaagutatud ScCeSZ pulbrist tehtud poorse elektroodi maatriks (b), mõlema pildi küljepikkus on 20 μm .



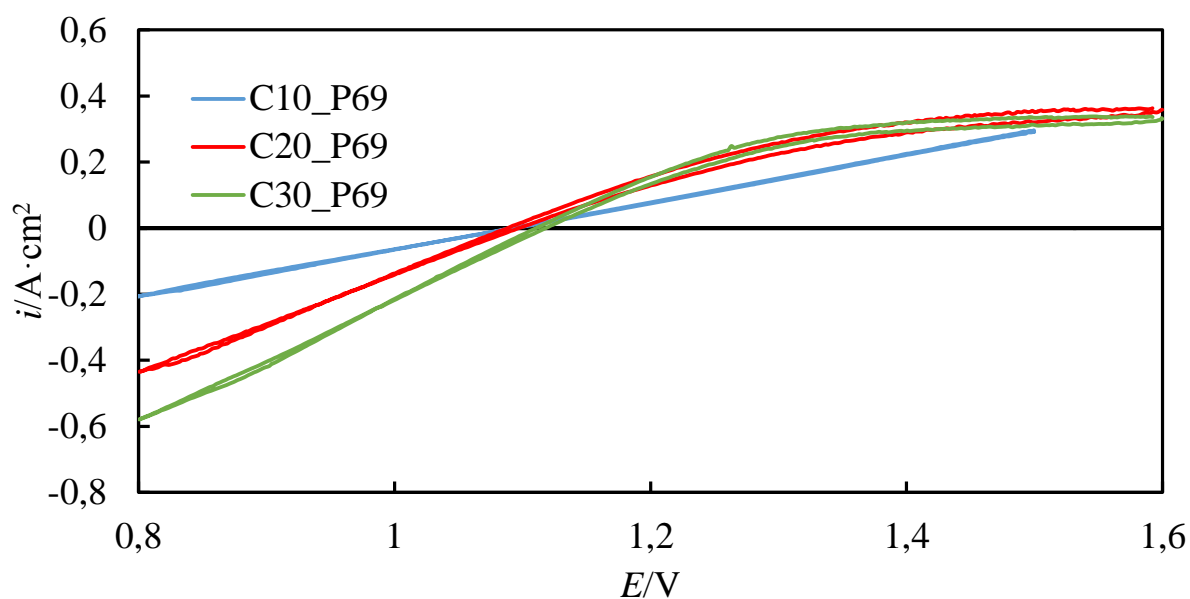
Joonis 9. Poorimoodustaja grafiit nr 1 20% sisaldusega valmistatud poorne elektrolüütmaatriks, millelt on selgelt näha omavahel sidumata poorsus, pildi küljepikkus on 200 μm .



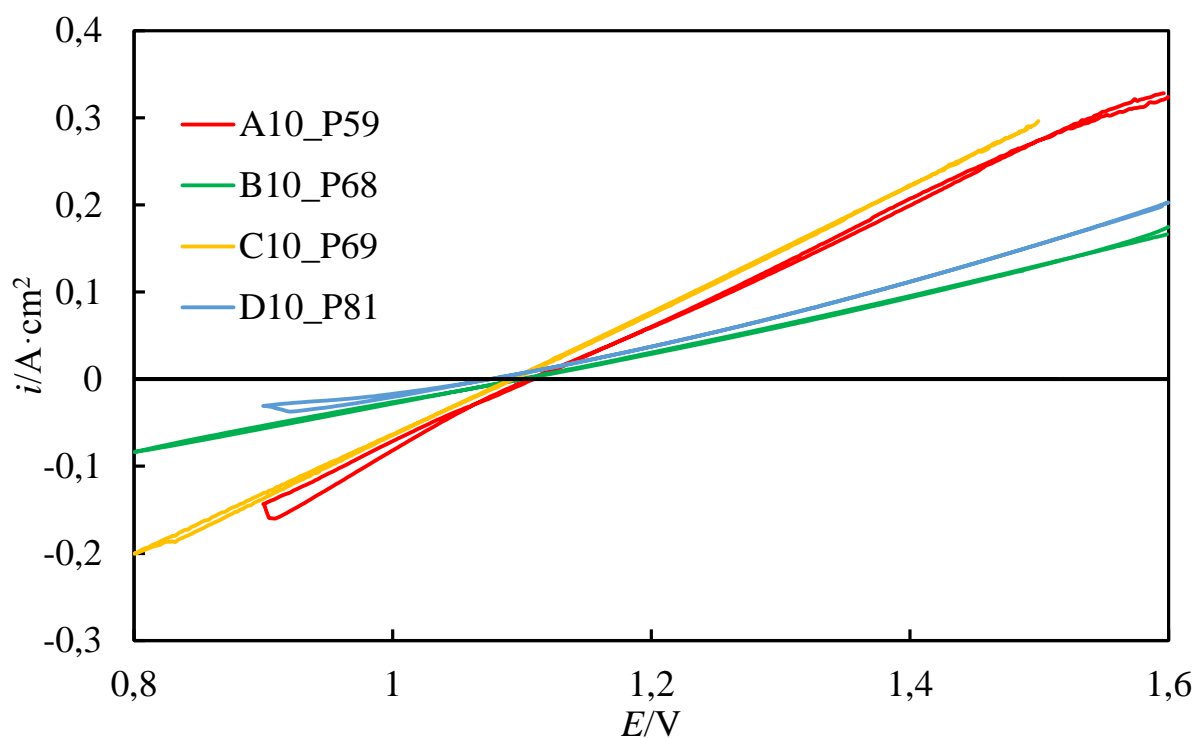
Joonis 10. Poorsete elektrolüütmaatriksite pooride suuruse jaotus.



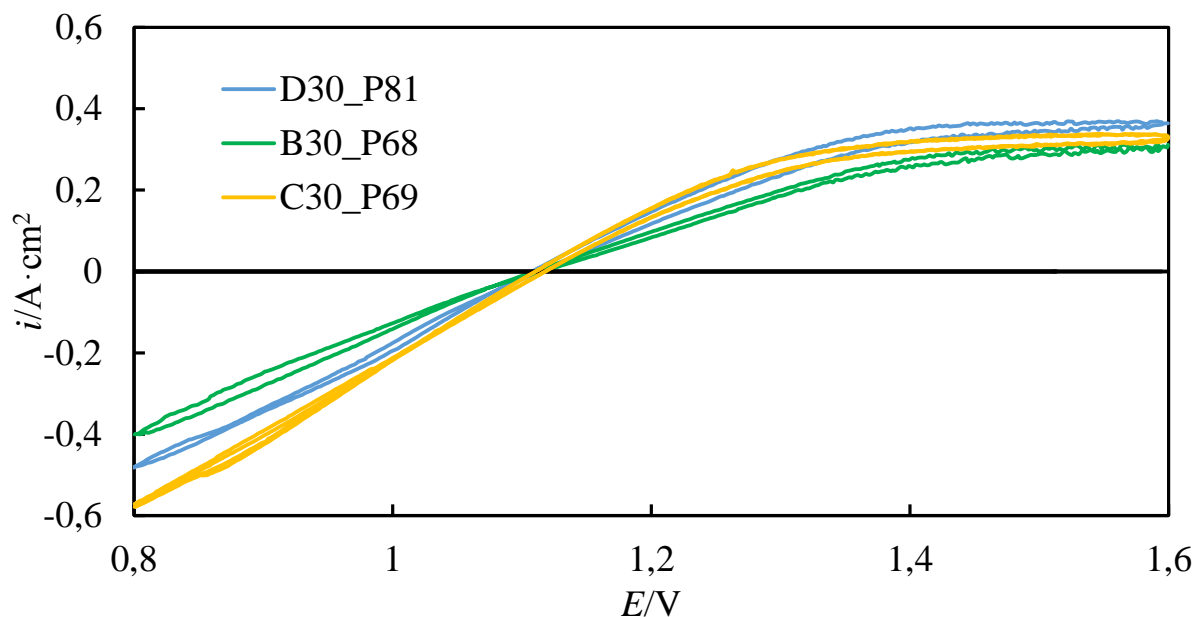
Joonis 11. Poorsete elektrolüütmaatriksite ristlõigete skaneeriva elektronmikroskoopia pildid, kõigi piltide külje pikkus on 100 μm .



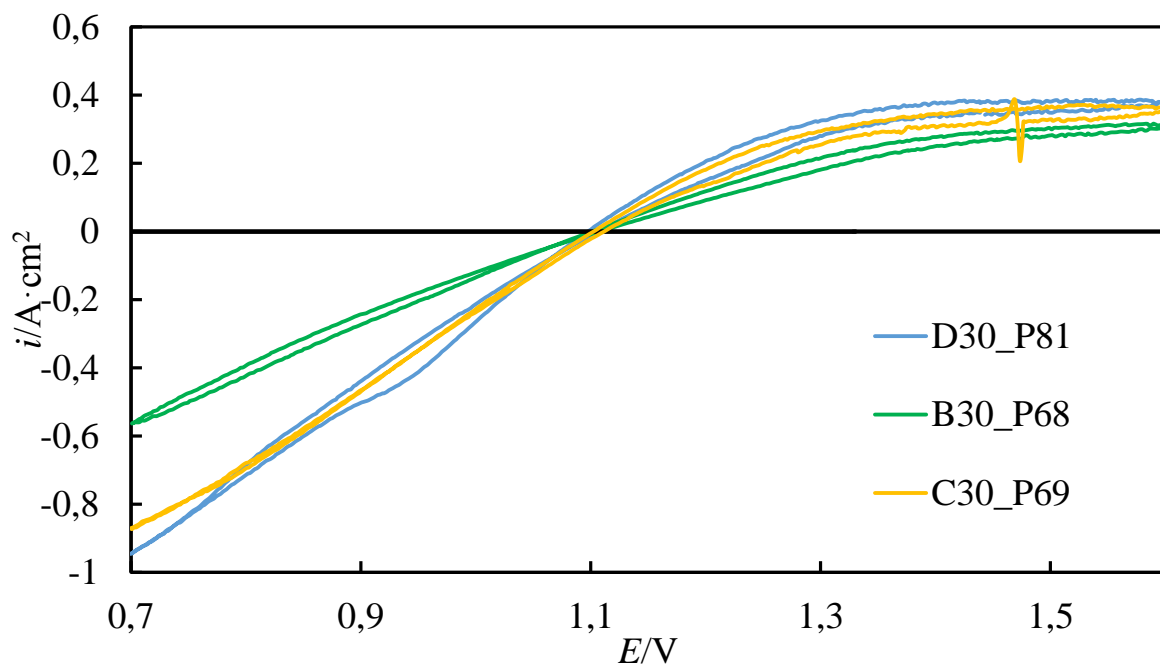
Joonis 12. Poorsest elektrolüütmaatriksist C valmistatud ühikrakkude tsükliliste voltamperogrammide sõltuvus infiltreeritud SFM kogusest, temperatuuril 800°C ja potentsiaali laotuskiirusel 20 mV/s.



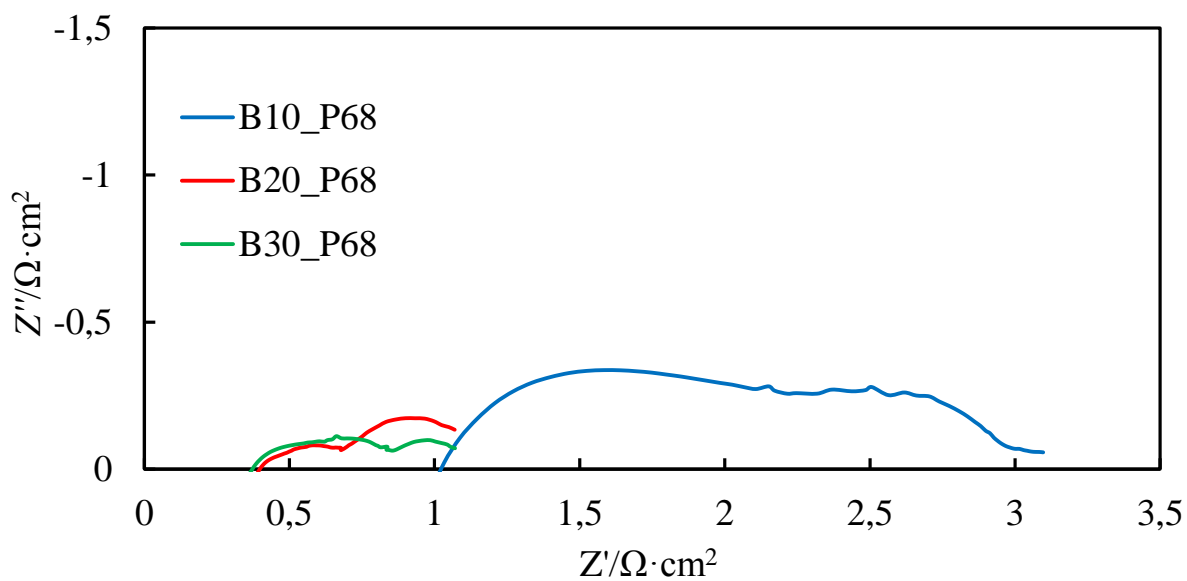
Joonis 13. Tsükliliste voltamperogrammide sõltuvus ühikrakkudes kasutatavatest poorsetest elektrolüütmaatriksitest 10% infiltreeritud SFM koguse korral, temperatuuril 800°C ja potentsiaali laotuskiirusel 20 mV/s.



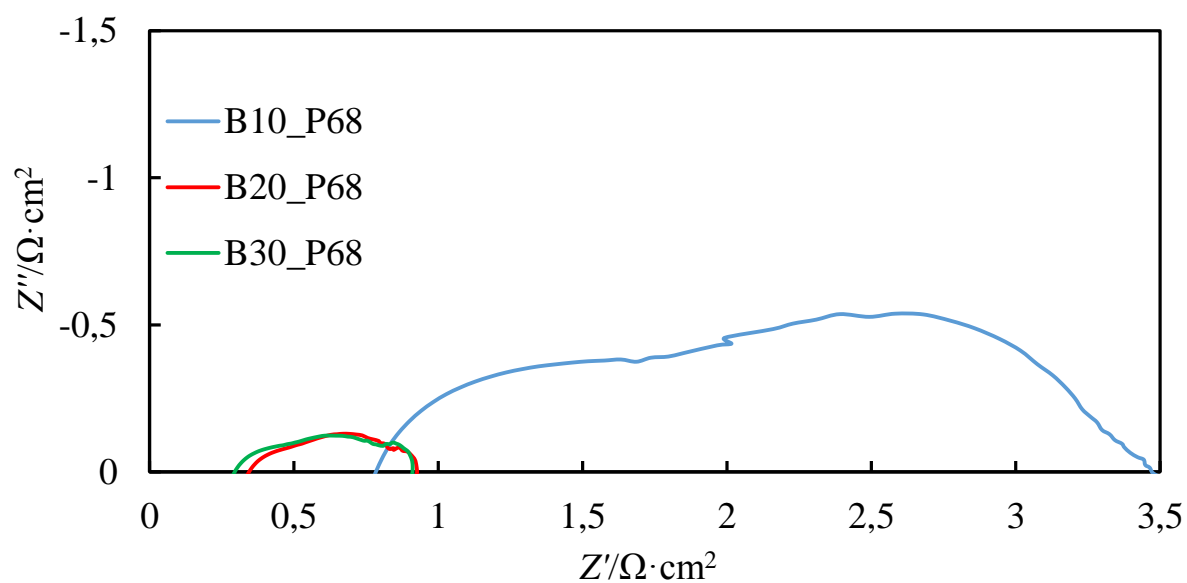
Joonis 14. Tsükliliste voltamperogrammide sõltuvus ühikrakkudes kasutatavatest poorsetest elektrolüütmaatriksitest 30% infiltreeritud SFM koguse korral, temperatuuril 800°C ja potentsiaali laotuskiirusel 20 mV/s.



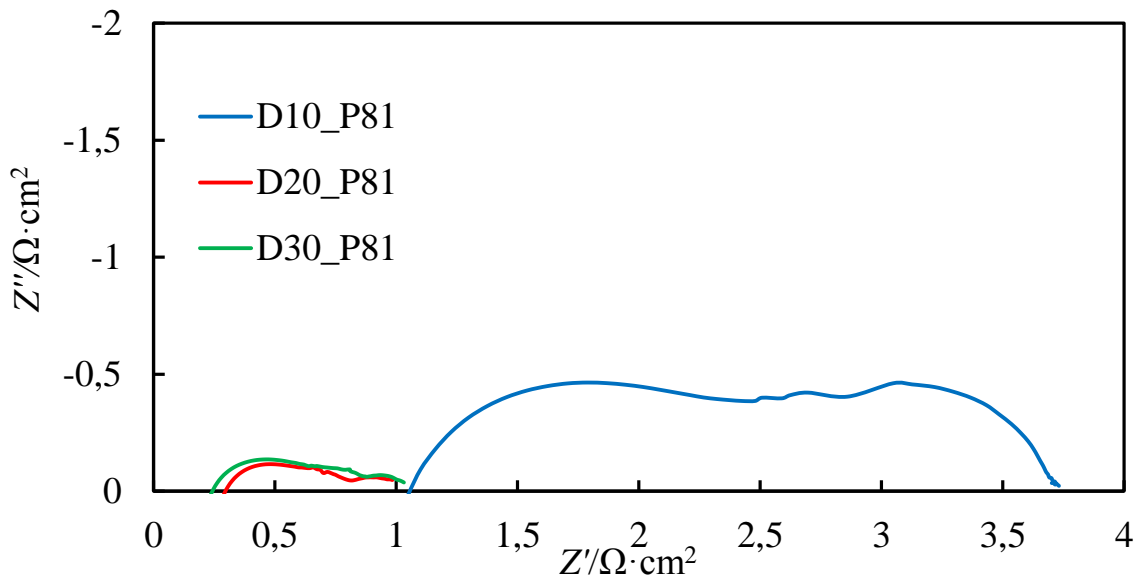
Joonis 15. Tsükliliste voltamperogrammide sõltuvus ühikrakkudes kasutatavatest poorsetest elektrolüütmaatriksitest 30% infiltreeritud SFM koguse korral, temperatuuril 850°C ja potentsiaali laotuskiirusel 20 mV/s.



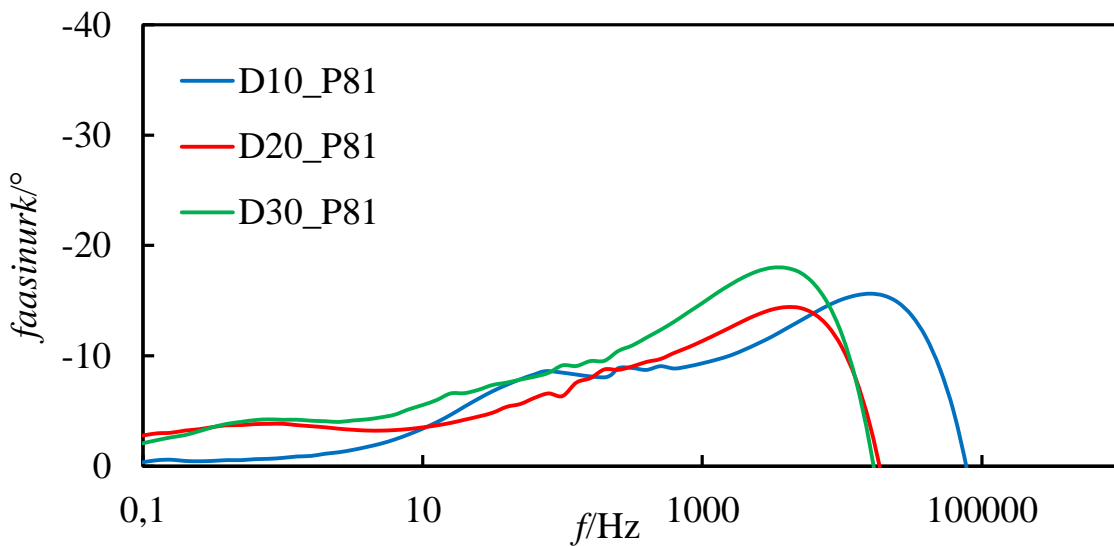
Joonis 16. Poorse elektrolüütmaatriksi B baasil valmistatud ühikrakkude Nyquisti kõverad erinevate infiltreeritud SFM kogusust potentsiaalil 1,3V ja temperatuuril 800°C.



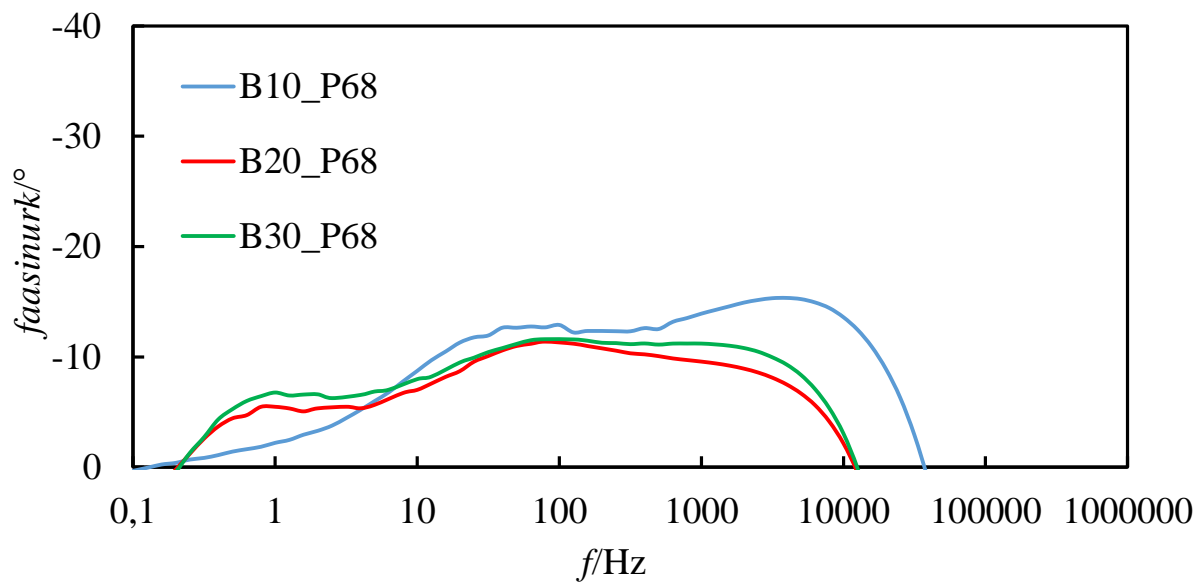
Joonis 17. Poorse elektrolüütmaatriksi B baasil valmistatud ühikrakkude Nyquisti kõverad erinevate infiltreeritud SFM kogust potentsiaalil 0,9 V, temperatuuril 800°C.



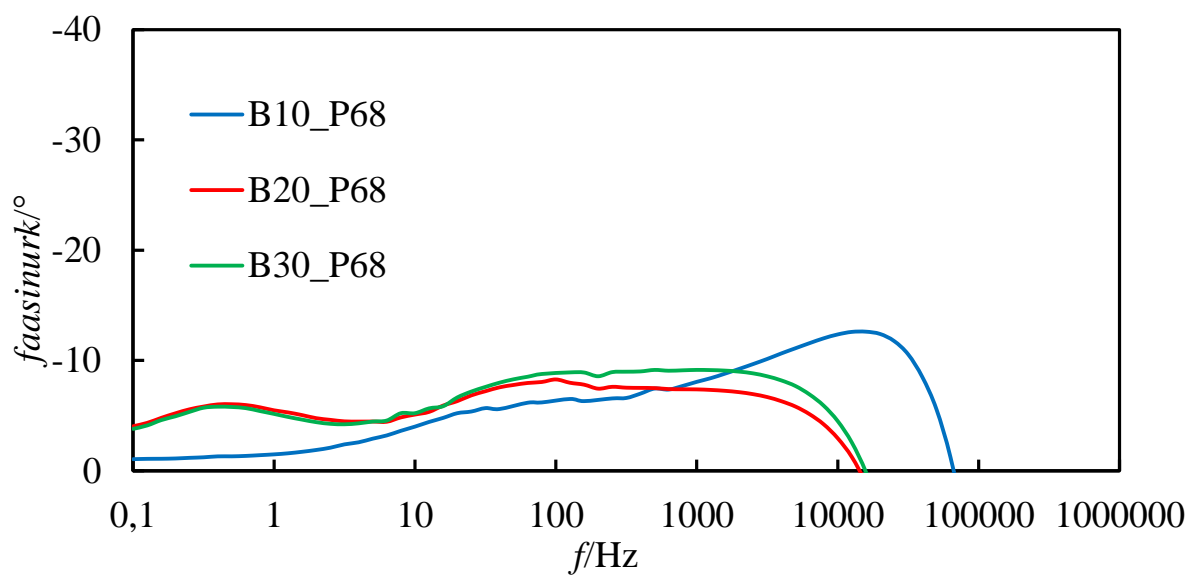
Joonis 18. Poorse elektrolüütmaatriksi D baasil valmistatud ühikrakkude Nyquisti kõverad varieerides infiltreeritud SFM kogust potentsiaalil 1,3 V ja temperatuuril 750°C.



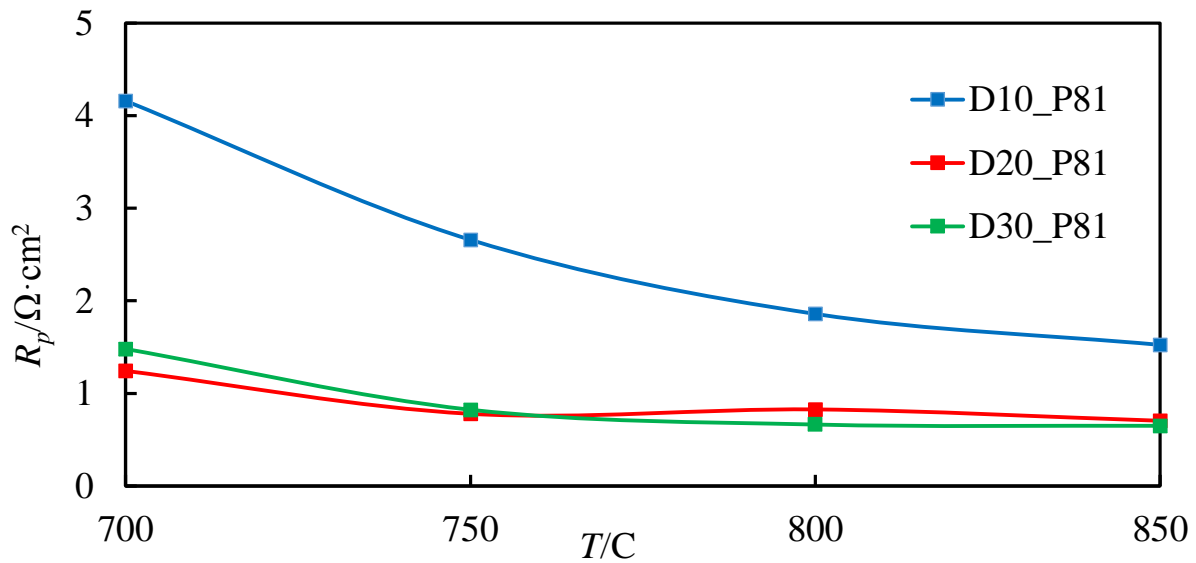
Joonus 19. Poorse elektrolüütmaatriksi D baasil valmistatud ühikraku faasinurga sagedussõltuvused erinevate infiltreeritud SFM koguste korral potentsiaalil 1,3 V ja temperatuuril 750°C.



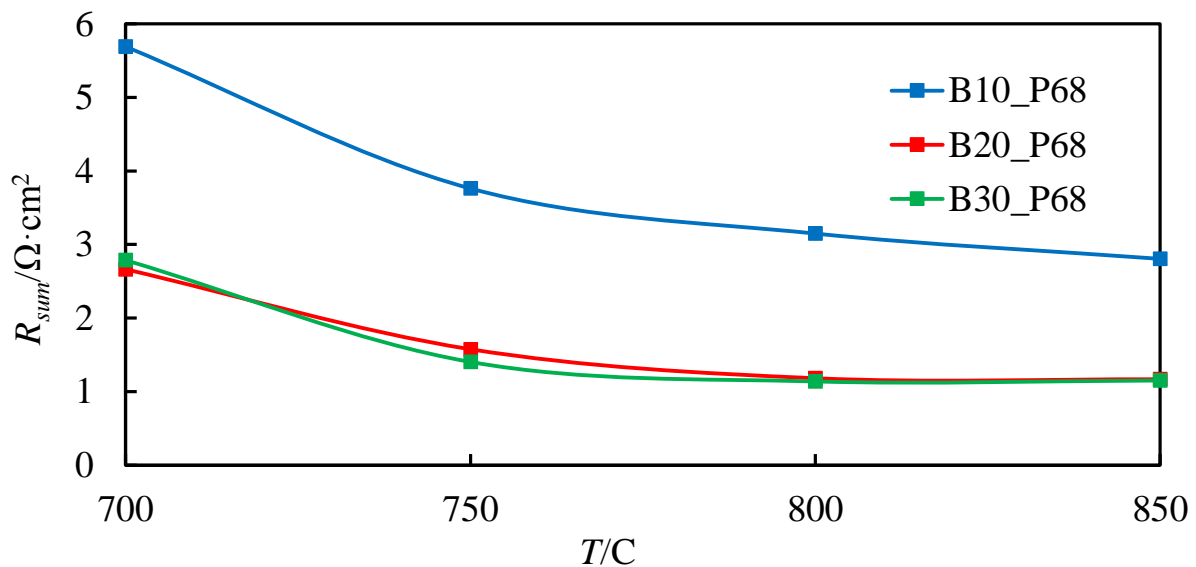
Joonus 20. Poorse elektrolüütmaatriksi B baasil valmistatud ühikrakkude faasinurga sõltuvused sagedussõltuvused, erinevate infiltreeritud SFM koguste korral potentsiaalil 0,9 V ja temperatuuril 800°C.



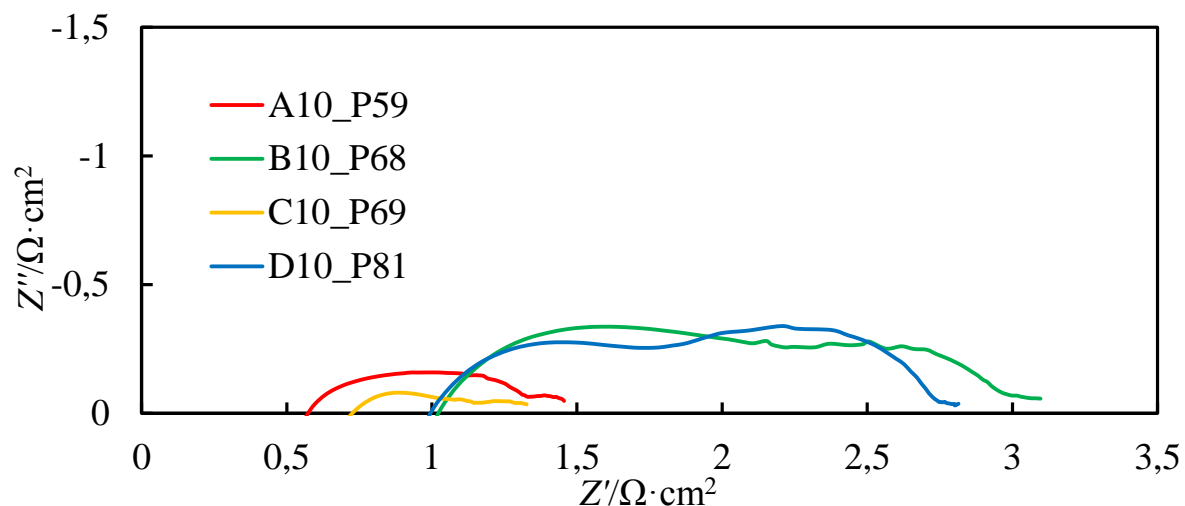
Joonis 21. Poorse elektrolüütmaatriksiga B valmistatud ühikrakkude faasinurga sagedussõltuvused, erinevate infiltreeritud SFM koguste korral, potentsiaalil 1,3 V ja temperatuuril 800°C.



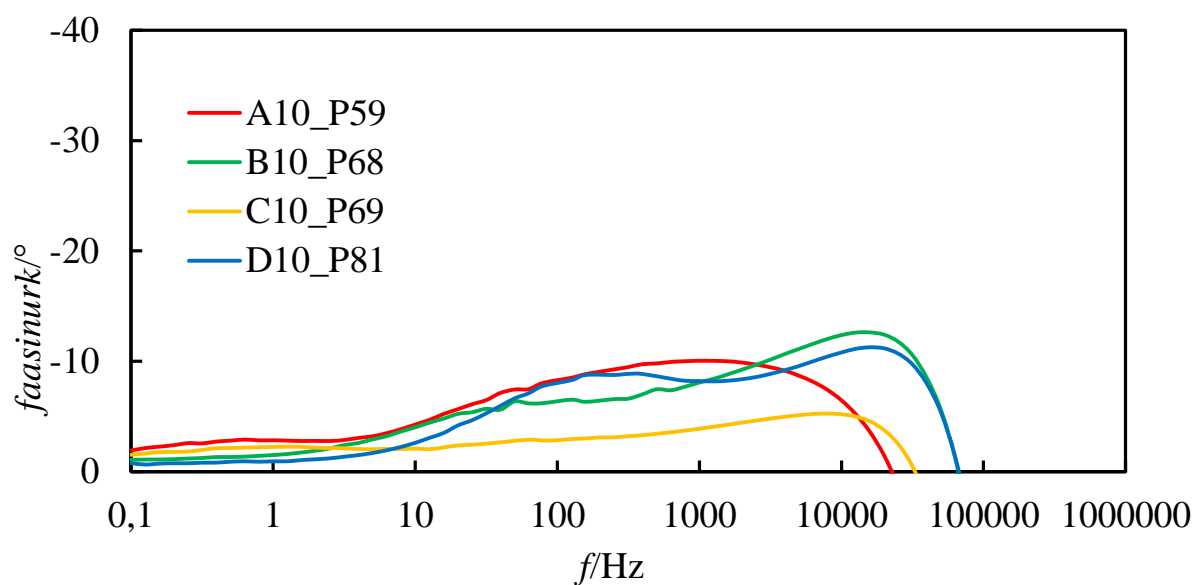
Joonis 22. Poorse elektrolüütmaatriksi D baasil valmistatud ühikrakkude polarisatsiooniliste takistuste sõltuvus infiltreeritud SFM kogusest, näidatud joonisel potentsiaalil 1,3 V ja temperatuurivahemikus 700-850°C.



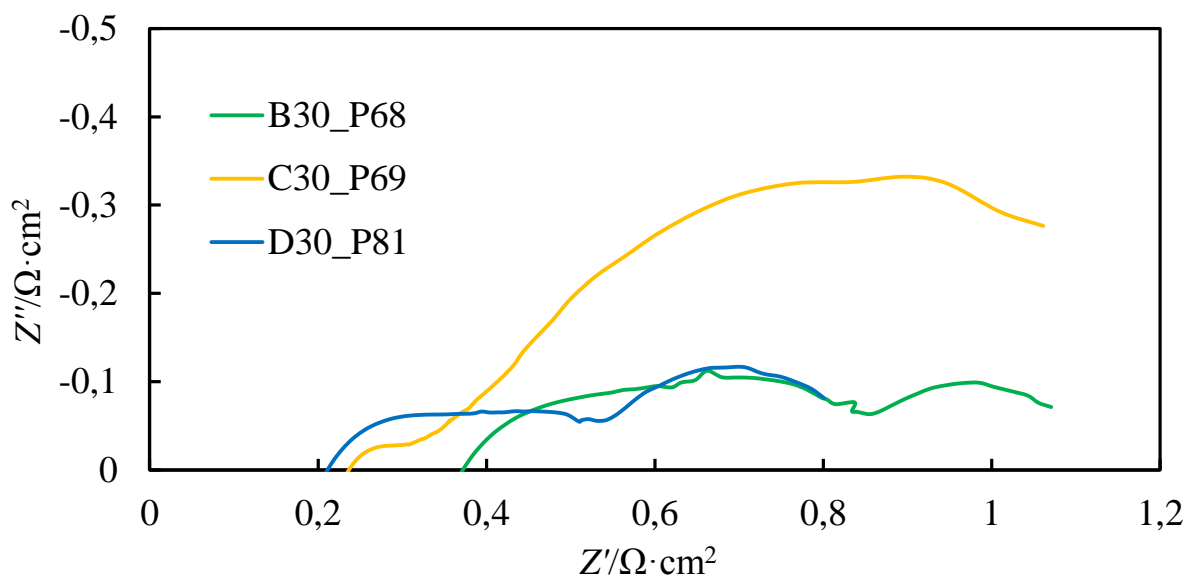
Joonis 23. Poorse elektrolüütmaatriksi B baasil valmistatud ühikrakkude summaarseste takistuste sõltuvus infiltreeritud SFM kogusest, näidatud joonisel potentsiaalil 1,3 V ja temperatuurivahemikus 700-850°C.



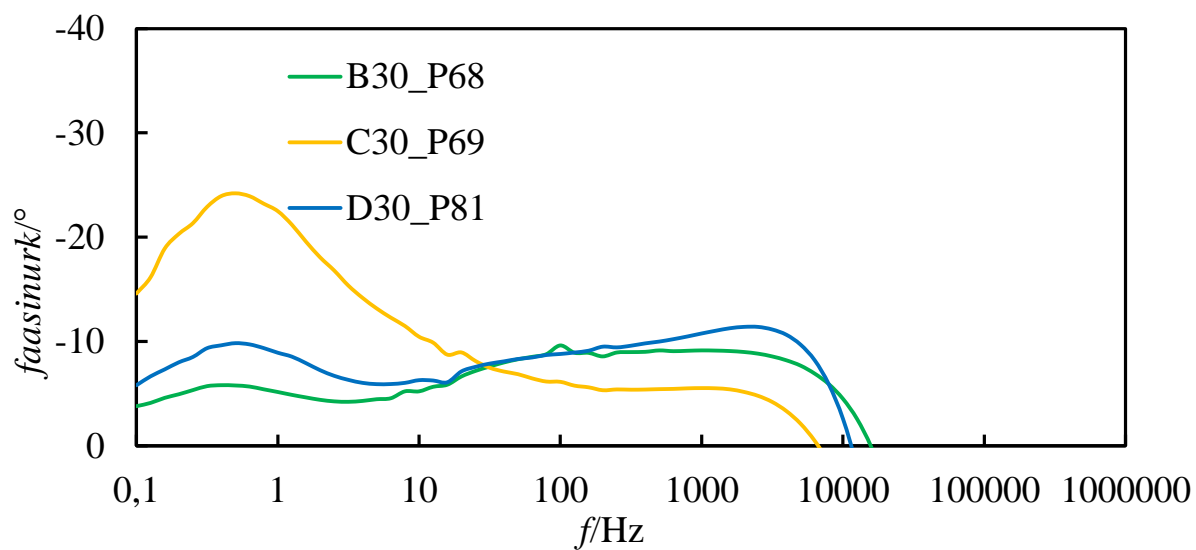
Joonis 24. Nyquisti graafikute sõltuvus erinevate ühikrakkudes kasutatavate poorsete elektrolüütmaatriksite korral, 10% infiltreeritud SFM kogusega, potentsiaalil 1,3 V ja temperatuuril 800°C.



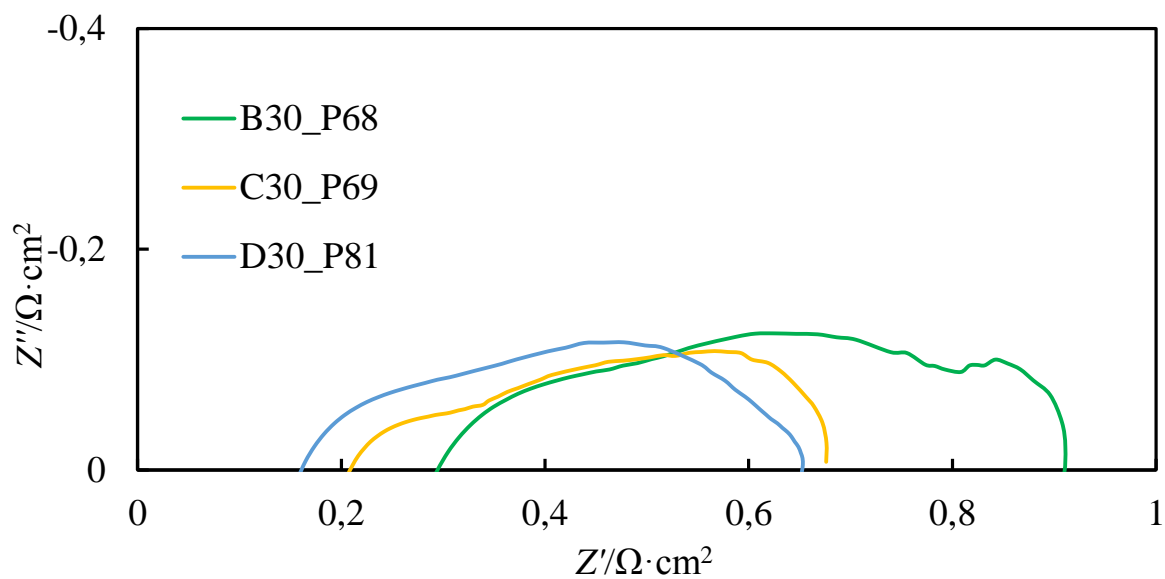
Joonis 25. Faasinurga sagedussõltuvused erinevate ühikrakkudes kasutatavate poorsete elektrolüütmaatriksite korral, 10% infiltreeritud SFM kogusega, potentsiaalil 1,3 V ja temperatuuril 800°C.



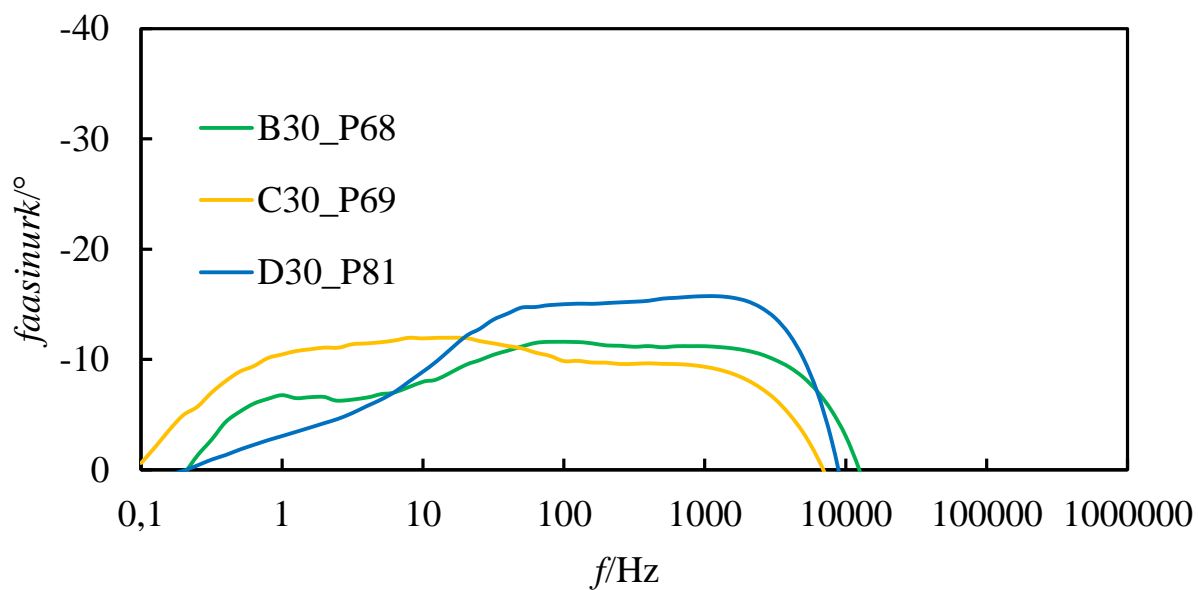
Joonis 26. Nyquisti graafikute sõltuvus erinevate ühikrakkudes kasutatavate poorsete elektrolüütmaatriksite korral, 30% infiltreeritud SFM kogusega, potentsiaalil 1,3 V, temperatuuril 800°C.



Joonis 27. Faasinurcade sagedussõltuvus erinevate ühikrakkudes kasutatavate poorsete elektrolüütmaatriksite korral, 30% infiltreeritud SFM kogusega, potentsiaalil 1,3 V ja temperatuuril 800°C.



Joonis 28. Joonis 23. Nyquisti graafikute sõltuvus erinevate ühikrakkudes kasutatavate poorsete elektrolüütmaatriksite korral, 30% infiltreeritud SFM kogusega, potentsiaalil 0,9V, temperatuuril 800°C.



Joonis 29. Faasinurcade sagedussõltuvused erinevate ühikrakkudes kasutatavate poorsete elektrolüütmaatriksite korral, 30% infiltreeritud SFM kogusega, potentsiaalil 0,9V ja temperatuuril 800°C.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina _____ Laur Kristjan Salvan _____

(autori nimi)

(sünnikuupäev: _____ 06.06.1992 _____)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Dopeeritud tsirkooniumoksiidil põhineva tahkeoksiidelemendi vesinikelektroodi elektrolüütmaatriksi poorsuse optimeerimine _____,

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on _____ Gunnar Nurk ja Kadi Lillmaa _____,

(juhendaja nimi)

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus/Tallinnas/Narvas/Pärnus/Viljandis, ____22.05.2017_____*(kuupäev)*